

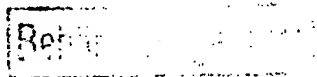
51

Int. Cl. 2:

**C 01 B 33/26**

C 04 B 33/04

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DT 27 18 576 A 1**

11

## **Offenlegungsschrift 27 18 576**

20

Aktenzeichen: P 27 18 576.8

22

Anmeldetag: 26. 4. 77

23

Offenlegungstag: 10. 11. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

26. 4. 76 USA 680593

2. 8. 76 USA 710793

54

Bezeichnung: Synthetische Smektitone und Verfahren zu ihrer Herstellung

70

Anmelder: NL Industries, Inc., New York, N.Y. (V.St.A.)

74

Vertreter: Groening, H.W., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

72

Erfinder: Wright, Alan Cameron; Rupert, Joseph Paul; Houston, Tex. (V.St.A.)

**BEST AVAILABLE COPY**

**DT 27 18 576 A 1**

ORIGINAL NIEBESITZT

10. 77 709 845/993

30/80

- (1) Verfahren zur synthetischen Herstellung eines Materials, das einen fluorhaltigen trioktaedrischen Ton des Smektit-Typs enthält und Li, Na, Mg und Si - als Oxide gerechnet - und F in einem Molverhältnis von



enthält, worin

$$0,25 \leq a < 1,1, \quad 0 \leq b < 0,60, \quad 4,75 < c < 5,85, \\ 0,5 < d \leq 3,5, \quad 0,6 \leq a + b < 1,25 \text{ und } 6,0 < a + b + c < 6,65$$

oder

$$0 \leq a < 1,2, \quad 0 \leq b < 0,60, \quad 4,75 \leq c < 7,0, \quad 0 < d < 4 \\ 0 \leq a + b < 1,4 \text{ und } 5,5 < a + b + c < 8$$

mit der Maßgabe bedeuten, daß  $c \geq 6$  ist, wenn  $a + b = 0$  ist, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) eine wäßrige Suspension bildet, die 12 - 35 Gew. % Feststoffe der durch die obige Formel wiedergegebenen chemischen Zusammensetzung enthält, indem man

1. Magnesiumoxid, Wasser, Fluorwasserstoffsäure und eine Base, ausgewählt aus der Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid und Mischungen davon umfassenden Gruppe, vereinigt und vermischt, bis sich die Base gelöst hat, und

2. ein Siliziumdioxid-Sol zusetzt;

- b) die Suspension rührt und erhitzt, bis man eine viskose Aufschlammung erhält, aus der sich keine Feststoffe ausscheiden;
- c) die Aufschlammung gelieren läßt;
- d) das Gel unter autogenem Druck bei einer Temperatur im Bereich von  $85^\circ\text{C}$  bis etwa  $250^\circ\text{C}$  hydrothermal, während

einer Zeitdauer umgesetzt, die zur Ausbildung des triokta-  
edrischen Tons d s Smektit-Typs ausreicht; und

e) das Material trocknet.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet,  
daß man eine viskose Aufschlammung bildet, deren Schein-  
viskosität mindestens 10 cP beträgt.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet,  
daß man die hydrothermale Behandlung während 4 bis 120  
Stunden bei einer Temperatur im Bereich von 85°C bis 165°C  
durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet,  
daß man das Material bei einer Temperatur von weniger als  
etwa 250°C trocknet.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet,  
daß man eine viskose Aufschlammung mit einer Scheinvisko-  
sität von mindestens 15 cP bildet und die hydrothermale Be-  
handlung während 4 bis 120 Stunden, bei einer Temperatur im  
Bereich von 85°C bis 165°C durchführt.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet,  
daß man ein Material, der in Anspruch 1 angegebenen Formel  
bildet, in der  
 $0,50 < a < 1,05$ ,  $0 \leq b < 0,50$ ,  $5,0 \leq c < 5,85$ ,  $1,5 \leq d \leq 3,0$ ,  
 $0,60 < a + b < 1,25$  und  $6,0 < a + b + c < 6,65$  bedeuten und das  
Kationenaustauschvermögen dieses gelbildenden Materials  
25 im Bereich von 0,8 bis 1,3 Milliäquivalente)pro Gramm  
(mÄq/g) liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet,  
daß man ein Material der dort angegebenen allgemeinen Formel bildet, in der
- 5  $0,25 \leq a < 1,1$ ,  $0 < b < 0,6$ ,  $5,85 \leq c < 7,0$ ,  $0,5 < d \leq 3,5$ ,  
 $0,5 < a + b < 1,3$  und  $6,5 < a + b + c < 8,0$  bedeuten.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7 dadurch gekennzeichnet,  
daß man Magnesiumoxid, Fluorwasserstoffsäure und mindestens  
einen Teil des Wassers vermischt, bevor man die Base zusetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8 dadurch gekennzeichnet,  
daß man eine viskose Aufschlämmung bildet, deren Scheinviskosität mindestens 10 cP beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 8 dadurch gekennzeichnet,  
daß man die hydrothermale Behandlung während 4 bis 120 Stunden,  
bei einer Temperatur im Bereich vom  $85^{\circ}\text{C}$  bis  $165^{\circ}\text{C}$   
15 durchführt.
11. Verfahren nach Anspruch 8 dadurch gekennzeichnet,  
daß man das Material bei einer Temperatur von weniger als  
etwa  $250^{\circ}\text{C}$  trocknet.
12. Verfahren nach Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet,  
20 daß man eine viskose Aufschlämmung mit einer Scheinviskosität von mindestens 15 cP bildet und die hydrothermale Behandlung während 4 bis 120 Stunden bei einer Temperatur im Bereich von  $85^{\circ}\text{C}$  bis  $165^{\circ}\text{C}$  durchführt.
13. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet,  
25 daß man ein Material der dort angegebenen Formel bildet, in der

$0,50 < a < 0,80$ ,  $0 \leq b < 0,50$ ,  $5,1 < c < 5,7$ ,  $1,5 < d < 3,0$ ,  
 $0,60 < a + b < 1,0$  und  $6,025 < a + b + c < 6,4$  bedeuten, wobei das  
gebildende Material ein Kationen-Austauschvermögen im Be-  
reich von 0,8 bis 1,0 mÄq/g aufweist.

- 5 14. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet,  
daß man ein Material der dort angegebenen allgemeinen Formel  
bildet, in der

$0,25 < a < 1,1$ ,  $0,1 \leq b < 0,50$ ,  $5,85 \leq c < 6,5$ ,  $1,5 \leq d < 3,5$ ,  
 $0,6 < a + b < 1,3$  und  $6,5 < a + b + c < 7,5$  bedeuten.

- 10 15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14 dadurch gekennzeich-  
net, daß man Magnesiumoxid, Fluorwasserstoffsäure und min-  
destens einen Teil des Wassers vermischt, bevor man die Base  
zusetzt.

16. Verfahren nach Anspruch 15 dadurch gekennzeichnet,  
15 daß man eine viskose Aufschlämmung mit einer Scheinvisko-  
sität von mindestens 10 cP bildet.

17. Verfahren nach Anspruch 15 dadurch gekennzeichnet,  
daß man den Feststoff bei einer Temperatur von weniger als  
etwa 250°C trocknet.

- 20 18. Verfahren nach Anspruch 15 dadurch gekennzeichnet,  
daß man die hydrothermale Behandlung während 4 bis 120 Stun-  
den bei einer Temperatur im Bereich von 85°C bis 165°C durch-  
führt.

19. Verfahren nach Anspruch 18 dadurch gekennzeichnet,  
25 daß man eine viskose Aufschlämmung mit einer Scheinviskosi-

tät von mind stens 15 cP bildet und den Feststoff b i einer Temperatur von weniger als etwa 250°C trocknet.

20. Produkt, erhältlich nach dem Verfahren des Anspruchs 6.
21. Produkt, erhältlich nach dem Verfahren des Anspruchs 7.
- 5 22. Produkt, erhältlich nach dem Verfahren des Anspruchs 10.
23. Produkt, erhältlich nach dem Verfahren des Anspruchs 13.
24. Produkt, erhältlich nach dem Verfahren des Anspruchs 14.
25. Produkt, erhältlich nach dem Verfahren des Anspruchs 17.
26. Produkt, erhältlich nach dem Verfahren des Anspruchs 18.
- 10 27. Produkt, erhältlich nach dem Verfahren des Anspruchs 19.
28. Gelbildendes Material, bestehend aus einem synthetisch her-  
gestelltem Komplex, aus einem fluorhaltigen trioktaedrischen  
Ton des Smektit-Typs und einer eingeschlossenen amorphen  
Phase, die aus der Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid,  
15 Magnesiumhydroxid, Lithiumoxid, Natriumoxid, Magnesium-  
oxid und Mischungen davon umfassenden Gruppe ausgewählt  
ist, welches gelbildendes Material Li, Na, Mg und Si - als  
Oxide gerechnet - und F in einem Molverhältnis von
- a  $\text{Li}_2\text{O}$  : b  $\text{Na}_2\text{O}$  : c  $\text{MgO}$  : d  $\text{F}$  : 8  $\text{SiO}_2$
- 20 enthält, worin

$$0,25 \leq a < 1,1, \quad 0 \leq b < 0,60, \quad 4,75 < c < 5,85, \\ 0,5 < d \leq 3,5, \quad 0,6 \leq a+b < 1,25, \quad 6,0 < a+b+c < 6,65$$

- bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß das gelbildende Material ein Kationen-Austauschvermögen im Bereich
- 5 von etwa 0,7 bis 1,2 mÄq/g, in Form einer 2%igen Dispersion in Wasser eine Bingham-Fließgrenze von mindestens 50 dyn/cm<sup>2</sup> und die Fähigkeit besitzt, sich in entionisiertem Wasser im Verlauf von 15 Minuten in einer Konzentration von 2 Gew. %, unter
- 10 Bildung eines Sols mit einer Bingham-Fließgrenze von weniger als etwa 20 dyn/cm<sup>2</sup> zu dispergieren, welches Sol beim Altern in ein thixotropes Gel mit einer Bingham-Fließgrenze von mehr als 50 dyn/cm<sup>2</sup> umgewandelt wird.

29. Gelbildner nach Anspruch 28 dadurch gekennzeichnet, daß er eine Zusammensetzung der dort angegebenen Formel
- 15 aufweist, in der
- $$0,50 \leq a < 1,05, \quad 0 \leq b < 0,50, \quad 5,0 \leq c < 5,85, \quad 1,5 \leq d \leq 3,0, \\ 0,60 < a+b < 1,25 \text{ und } 6,0 < a+b+c < 6,65 \text{ bedeuten und}$$
- ein Kationen-Austauschvermögen im Bereich von 0,8 bis 1,13 mÄq/g aufweist.

- 20 30. Gelbildner nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Zusammensetzung der dort angegebenen Formel aufweist, in der
- $$0,50 < a < 0,80, \quad 0 \leq b < 0,5, \quad 5,1 < c < 5,7, \quad 1,5 < d < 3,0 \\ 0,60 < a+b < 1,0, \quad 6,025 < a+b+c < 6,4 \text{ bedeuten und ein}$$
- Kationen-Austauschvermögen im Bereich von 0,8 bis 1,0 mÄq/g besitzt.

2718576

31. Verfahren zur Herstellung eines organophilen gelbildenden Materials, das im wesentlichen aus einem organophilen Ton des Smektit-Typs und einer eingeschlossenen Verbindung, die aus der Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid und Mischungen davon umfassenden Gruppe ausgewählt ist, besteht, d a d u r c h  
5 g e k e n n z e i c h n e t, daß man das nach dem Verfahren des Anspruchs 1 hergestellte gelbildende Material in Wasser dispergiert, das gelbildende Material mit einer organischen Verbindung, die mindestens eine kationische Gruppe enthält, die in der  
10 Lage ist, eine Kationen-Austauschreaktion mit dem, in dem gelbildenden Material enthaltenen Ton des Smektit-Typs einzugehen, umsetzt und anschließend das Reaktionsprodukt aus dem organophilen gelbildenden Material abfiltriert, wäscht und trocknet.

709845/0993



DIPL.-ING. HANS W. GROENING  
PATENTANWALT

2718576

8

Case DB-217A

Meine Akte: K/N 18-39

NL Industries, Inc., 1221 Avenue of the Americas,  
New York, New York 10020, USA

---

Synthetische Smektitone und Verfahren zu ihrer  
Herstellung.

---

709846/0993

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur syntheti-  
schen Herstellung eines Materials, das einen fluorhaltigen  
trioktaedrischen Ton des Smektit-Typs enthält, die hierbei  
erhaltenen Produkte und diese Tone des Smektit-Typs ent-  
haltende gelbildende Materialien.

Es besteht bereits seit mehr als 40 Jahren ein wissenschaft-  
liches Interesse an der Synthese von Tonmineralien. Die im  
folgenden aufgeführten Literaturstellen betreffen insbesonde-  
re die Synthese von Tonmineralien des Smektit-Typs und die  
Eigenschaften der dabei erhaltenen synthetischen Tone des  
Smektit-Typs:

- L. L. Ames et al, "Factors Effecting Maximum Hydrothermal  
Stability in Montmorillonites." Am. Mineralogist 43,  
(1958) 641-648.
- 15 T. Baird et al, "Electron Microscope Studies of Synthetic  
Hectorite." Clay Minerals 9, (1971) 250-252.
- T. Baird, et al, "An Electron Microscope Study of Magnesium  
Smectite Synthesis." Clay Minerals 10, (1973) 17-26.
- 20 W. Eitel, "Silicate Science. Vol. IV. Hydrothermal Silicate  
Systems" (1966) 288ff. "The Systems Water-Silicate-  
Alumina-Magnesia-Lithium or Sodium Oxide".
- G. T. Faust et al, "A Restudy of Stevensite and Allied Minerals."  
Am. Mineralogist 44, <sup>1959</sup>(1949) 342-370.
- 25 F. H. Gillery, "Adsorption - Desorption Characteristics of  
Synthetic Montmorillonids in Humid Atmospheres."  
Am. Mineralogist 44, (1959) 806-818.
- R. E. Grim, "Clay Mineralogy" 2nd Edition (1968) 479-490.  
Chapter 13. "Synthesis of the Clay Minerals."

2718576

- 10

- M. E. Harward et al, "Swelling Properties of Synthetic Smectites in Relation to Lattice Substitutions." *Clays and Clay Minerals* 13, (1964) 209-222.
- 5 S. Henin et al, "A Study of the Synthesis of Clay Minerals." *Clay Minerals Bulletin* 2, (1954) 110-115.
- S. Henin, "Synthesis of Clay Minerals at Low Temperatures." *Clay and Clay Minerals* 4, (1956) 54-60.
- J. T. Iiyama et al, "Unusually Stable Saponite in the System  $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ." *Clay Minerals Bulletin* 5, (1963) 1961-171.
- 10 R. C. Johnson et al, "Water-Swelling Synthetic Fluormicas and Fluormontmorillonoids." *Bureau of Mines R. I. No. 6235* (1963).
- M. Koizumi et al, "Synthetic Montmorillonoids with Variable Exchange Capacity." *Am. Mineralogist* 44, (1959) 788-805.
- 15 W. Noll, "The Electron Microscope in the Study of Hydrothermal Silicate Reactions." *Kolloid Z.* 107, (1944) 181-90.
- D. M. Roy et al, "Synthesis and Stability of Minerals in the System  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ." *Am. Mineralogist* 40, (1955) 147-178.
- 20 C. B. Sclar et al, "High Pressure Synthesis and Stability of a New Hydronium-Bearing Layer Silicate in the System  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ." *Am. Geophysical Union. Transactions* 46, (1965) 184.
- 25 H. Strese et al, "Synthesis of Magnesium Silicate Gels with Two Dimensional Regular Structure." *Z. Anorg. Allg. Chem.* 247, (1941) 65-95.
- V. Stubican et al, "Isomorphous Substitution and Infrared Spectra of the Layer Lattice Silicates." *Am. Mineralogist* 46, (1961) 32-51.
- 30 D. C. Warren, et al, "A Morphological Study of Selected Synthetic Clays by Electron Microscopy." *Clays and*

709845/0993

2718576

11  
- 10 -

Clay Minerals 16, (1968) 271-274.

C. E. Weaver et al, "The Chemistry of Clay Minerals."  
(1973) 169-172. Chapter 16. "Low Temperature  
Synthesis."

- 5 J. C. Yang, "The System Magnesia-Silica-Water Below  
300°C. I, Low-Temperature Phases from 100°C to  
300°C and Their Properties." I. Am. Ceramic Soc.  
43, (1960) 542-549.

10 Das Interesse an der technischen Herstellung von syntheti-  
schen Tonmineralien mit einem 2 : 1 Schichtgitter begann in  
den 50er Jahren mit einer von Dr. W. T. Granquist  
geleiteten Untersuchung an der Carnegie-Mellon University.  
Diese Forschungen waren bezüglich der Entwicklung eines  
15 kommerziellen Verfahrens zur hydrothermalen Synthese von  
Tonen des Hectorit-Typs, des Saponit-Typs, von Tonen eines  
gemischen Schichttyps und von anderen Mineralien erfolgreich.  
Später wurden verschiedene andere Firmen auf dem Gebiet der  
Mineralsynthese tätig, insbesondere was die Synthese von Tonen  
des Smektit-Typs und insbesondere von Tonen des Hectorit-  
20 Typs bzw. hectoritartigen Tonen betrifft. Die im folgenden an-  
gegebenen Druckschriften offenbaren solche Synthesen und Ei-  
genschaften und Anwendungszwecke der erhaltenen synthetischen  
Tone des Smektit-Typs:

U. S-Patentschriften:

- |    |           |   |   |
|----|-----------|---|---|
| 25 | 3 252 757 | - | Granquist: Synthetische Silicat-Mine-<br>ralien           |
|    | 3 586 478 | - | Neumann: Synthetische Ton-Mineralien<br>des Hectorit-Typs |
|    | 3 654 176 | - | Neumann und Sans m: Zubereitung und                       |

709845/0993

- n 42

2718576

- Verfahren zur Herstellung eines stabilen wässrigen Sols eines synthetischen Silicats
- 5            3 666 407    -    Orlemann: Verfahren zur Herstellung von synthetischen Tonen des Hectorit-Typs
- 3 671 190    -    Neumann: Synthetische tonartige Mineralien des Smektit-Typs und Verfahren zu ihrer Herstellung
- 10           3 839 389    -    Neumann: Organophile <sup>quellende</sup> ~~Quellen der~~ Tone
- 3 844 978    -    Hickson: Tonmineralien mit Schichtstruktur und Verfahren zu ihrer Verwendung.
- 15           3 852 076    -    Grasko: Wässriges Verfahren zur Mikroinkapselung von Kapseln
- 3 852 405    -    Granquist: Schichtförmige Schwermetall-Aluminosilicate
- 3 855 147    -    Granquist: Synthetische Smektit-Materialien, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Verdicker für wässrige Systeme
- 20

GB-Patentschriften

- 25           1 155 595    -    Neumann: Tonartige Mineralien enthaltende Materialien
- 1 228 155    -    Neumann: Tonmaterialien
- 1 276 016    -    Neumann und Sansom: Synthetische Silicatmaterialien
- 30           1 294 253    -    Pfizer, Inc .: Verwendung von synthetischem Ton, der kein Lithium ent-

709845/0993

nachträglich  
geändert

2718576

- 13

hält als die Wiederabscheidung von  
Schmutz verhinderndes Mittel in  
Detergentien

1 298 201 - Sellars and Laybourn: Anstrich-  
mittel

5

Artikel:

W. T. Granquist et al, "A Study of the Synthesis of Hectorite."  
Clays and Clay Minerals 8, (1959) 150-169.

10 B.S. Neumann, "Behavior of a Synthetic Clay in Pigment  
Dispersions." Rheologica Acta 4, (1965) 250-255.

B.S. Neumann et al, "The Formation of Stable Sols from  
Laponite, A Synthetic Hectorite-Like Clay." Clay  
Minerals 8, (1970) 389-404.

15 B.S. Neumann et al, "The Rheological Properties of Dispersions  
of Laponite, A Synthetic Hectorite-Like Clay, in Electrolyte  
Solutions." Clay Minerals 9, (1971) 231-243.

R. Perkins et al, "Colloid and Surface Properties of Clay  
Suspensions. 1. Laponite CP." J. Coll. Interface Sc.  
48, (1974) 417-426.

20 J. Taylor et al, "The Nature of Synthetic Swelling Clays and  
Their Use in Emulsion Paint." J. Oil Col. Chem. Assoc. 51,  
(1968) 232-253.

25 Die Struktur der 2 : 1-Schichtgitter-Tonmineralien ist gut bekannt.  
Diese Mineralien enthalten eine Mittelschicht aus in bezug auf  
Sauerstoff oktaedrisch koordinierten Kationen und Hydroxyl-Anionen,  
die über gemeinsame Sauerstoff-Anionen mit zwei Schichten von  
in bezug auf Sauerstoff tetraedrisch koordinierten Kationen und  
Hydroxyl-Anionen verbunden sind, welche Schichten auf beiden  
30 Seiten der mittl ren Oktaeder-Schicht liegen. Anstelle der Hydroxyl-

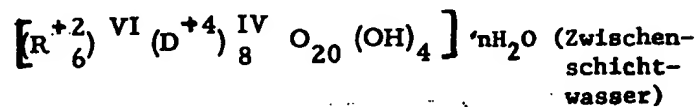
nachträglich  
geändert

709845/0993

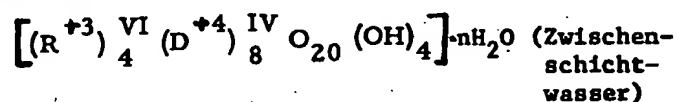
2718576

- 14

Gruppen kann Fluor vorhanden sein. Jed Elementarzelle dieser Tone enthält sechs oktaedrische Kationenpositionen und acht tetraedrische Kationenpositionen. Die Summe der Kationenladungen, die für die elektrische Neutralität der Schichtengitter erforderlich ist, beträgt 12 für die oktaedrischen Kationenpositionen und 32 für die tetraedrischen Kationenpositionen. Somit können die 6 oktaedrischen Kationenpositionen mit 6 zweiwertigen (+2) Kationen ausgefüllt werden, wodurch die erforderliche Ladung der Schicht erreicht ist. Tone, die etwa 6 oktaedrisch-kohordinierte Kationen enthalten, werden als trioktaedrisch bezeichnet. Die theoretische Formel für trioktaedrische 2 : 1-Schichtgitter-Tonmineralien, die keine Gittersubstitutionen berücksichtigt, ist:



Die Anzahl der Kationen in der Oktaederschicht von natürlich vorkommenden trioktaedrischen 2:1-Schichtgitter-Tonmineralien liegt im Bereich von 5,76 bis 6,00. Die 6 oktaedrischen Kationenpositionen können auch mit vier dreiwertigen (+3) Kationen ausgefüllt sein, wodurch die erforderliche Ladung der Schicht erreicht ist. Diese Tone, die etwa 4 oktaedrisch koordinierte Kationen enthalten, werden als dioktraedisch bezeichnet. Die theoretische Formel für dioktraedische 2 : 1-Schichtgitter-Tonmineralien, die keine Gittersubstitutionen berücksichtigt, ist die folgende:



Die Anzahl der Kationen in der Oktaeder-Schicht von natürlich vorkommenden dioktraedischen 2 : 1-Schichtgitter-Tonmineralien liegt im Bereich von 4,00 bis 4,44.

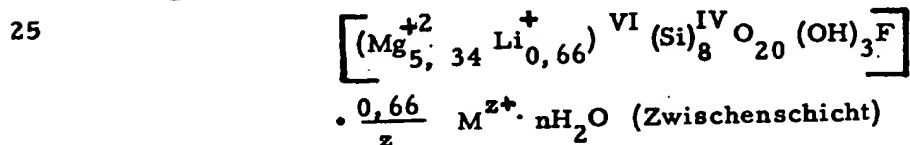
709845/0993

2718576

- 15

Die oktaedrisch koordinierten Kationenpositionen oder -plätze können Kationen aufnehmen, die einen Ionenradius von nicht mehr als 0,75 Å aufweisen, während die tetraedisch koordinierten Kationenpositionen Kationen aufnehmen können, deren Ionenradius nicht größer ist als 0,64 Å. Somit können verschiedene Kationen die zweiwertigen Ionen in der mittleren Oktaederschicht von trioktaedrischen Tonen oder die dreiwertigen Kationen in der mittleren Oktaederschicht von dioktaedrischen Mineralien und die vierwertigen Kationen in den äußeren Tetraederschichten beider Mineralarten isomorph ersetzen. Dieser Ersatz führt zu einem Ladungsungleichgewicht in den Oktaederschichten und Tetraederschichten, in denen die Substitution erfolgt ist. Das Ladungsungleichgewicht ergibt sich im allgemeinen dadurch, daß ein Kation mit einer geringeren Kationenladung eingeführt wird, wodurch sich ein negativ geladenes Schichtgitter ergibt. Diese negative Ladung wird durch Kationen an der Oberfläche der Schichtgitter neutralisiert.

Natürlich vorkommender Hectorit ist ein trioktaedrisches 2 : 1 - Schichtgitter-Magnesiumsilicat - Smektit-Tonmineral, in dem 0,66 Mg<sup>2+</sup>-Ionen durch etwa 0,66 Li<sup>+</sup>-Ionen und ein OH<sup>-</sup>-Ion durch etwa ein F<sup>-</sup>-Ion pro Elementarzelle ersetzt sind. Somit ist die idealisierte Strukturformel für natürlichen Hectorit die folgende:



wobei Mg+Li in der mittleren Oktaederschicht vorhanden sind und M für das außerhalb des Schichtgitters stehende, die Ladung ausgleichende Kation der Wertigkeit z steht. Man kann Mineralien

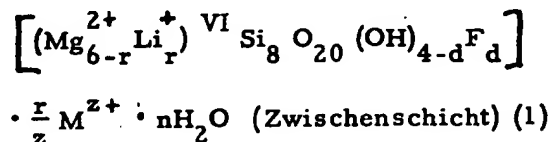
709845/0993



2718576

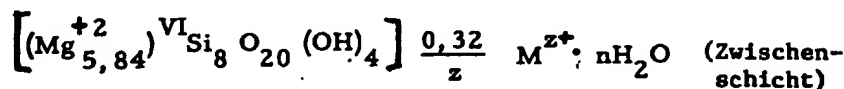
- 16

des Hectorit -Typs synthetisieren, deren Anzahl der Lithium-  
kationen pro Elementarzelle bis zu etwa 1,0 betragen kann und  
bei denen die OH-Anionen durch Fluor-Anionen ersetzt sind.  
Somit besitzen Mineralien des Hectorit-Typs die folgende ideali-  
sierte Strukturformel:



in der  $0 < r \leq 1$  und  $0 \leq d \leq 4$  bedeuten. Die Formel ist "ideali-  
siert", da sowohl in der Oktaederschicht als auch in den Tetrae-  
derschichten geringe Mengen substituierender dreiwertiger Katio-  
nen vorhanden sein können und Magnesium durch andere, zwei-  
wertige Kationen ersetzt sein kann. Natürlicher Hectorit ist eben-  
falls unrein und enthält Verunreinigungen, wie Calcit, Dolomit  
und andere Mineralien.

Natürlich vorkommender Stevensit ist ein trioktaedrisches 2 : 1-  
Schichtgitter-Magnesium Silicat-Smektit-Tonmineral, dessen  
Oktaederschicht lediglich etwa 5,84  $\text{Mg}^{2+}$  Ionen pro Elementarzelle  
enthält. Die idealisierte Strukturformel des Stevensits ist die  
folgende:

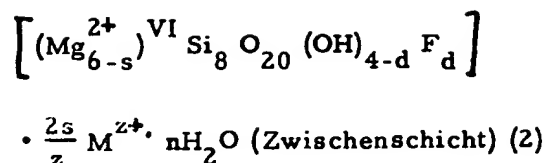


Es können Mineralien des Stevensit-Typs synthetisiert werden,  
deren Anzahl an freien Kationenpositionen in der Oktaederschicht  
bis zu etwa 0,5 beträgt und in denen die Hydroxylgruppen durch  
Fluor-Anionen ersetzt sind. Somit entsprechen Mineralien des  
Stevensit-Typs der folgenden idealisierten Strukturformel:

709845/0993

2718576

- 147



- 5 worin  $0 < s \leq 0,5$  und  $0 \leq d \leq 4$  bedeuten. Ebenso wie im Fall der Mineralien des Hectorit-Typs ist die Formel "idealisiert", da geringere Mengen dreiwertiger Kationen, Kationen sowohl der Oktaederschicht als auch der Tetraederschichten substituieren können und an Stelle von Magnesium zweiwertige Kationen vorhanden sein können.
- 10 Wie in dem Artikel von Granquist und Pollack "Clays and Clay Minerals" angegeben ist, kann man Tone des Hectorit-Typs oder hectoritartige Tone ausgehend von einer wässrigen Aufschlämmung von frisch ausgefälltem Magnesiumhydroxid, Siliziumdioxidgel, Natriumhydroxid und/oder Lithiumhydroxid oder Lithiumfluorid bei Rückflußtemperaturen herstellen. Es ist angegeben, daß die in dieser Weise hergestellten synthetischen Tone in wässrigen Systemen rheologische Eigenschaften besitzen, die ähnlich denen von natürlichem Hectorit sind. In Beispiel 7 der US-PS. 3 586 478 sind die meisten
- 15 erfolgreichen Synthesen wiederholt, die in dem Artikel von Granquist und Pollack (Serie 1B-72) angegeben sind, wobei ein hectoritartiger Ton erhalten wird, der in wässrigen Systemen schlechte rheologische Eigenschaften besitzt.
- 20 In der U.S.-P.S. 3 586 478 ist ein hydrothermales Verfahren zur Herstellung von hectoritartigen Tonen beschrieben, die der obigen Formel entsprechen, in der  $0,38 \leq r \leq 0,92$  ist, wenn M für  $\text{Na}^+$  steht, was einem Kationenaustauschvermögen des Tons von 50 bis 120 mÄq/100 g und  $1 \leq d \leq 4$  entspricht.
- 25 Diese im technischen Maßstab hergestellten und unter der Be-
- 30

709845/0993

2718576

- 17 - 18

zeichnung "Laponite B" vertriebenen Tone des Hectorit-Typs zeigen, wenn sie in einer Menge von 2 % in Leitungswasser dispergiert sind, ausgezeichnete rheologische Eigenschaften, da sie Dispersionen mit einer Bingham-Fließgrenze bzw. einem Bingham-Fließwert von mindestens  $40 \text{ dyn/cm}^2$ , normalerweise von bis zu  $250 \text{ dyn/cm}^2$  ergeben. Das in dieser Patentschrift beanspruchte Verfahren besteht darin, daß man

a) durch gemeinsame Ausfällung eines wasserlöslichen Magnesiumsalzes von Natriumsilicat und entweder Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid in einem wässrigen Medium, das entweder Lithiumfluorid oder eine Lithiumverbindung und eine Fluor enthaltende Verbindung, aus der Gruppe Fluorwasserstoffsäure, Fluorkieselsäure, Natriumsilicofluorid oder Natriumfluorid in bestimmten Atomverhältnissen von Silizium zu Magnesium zu Lithium zu Fluor enthält, durch Erhitzen und Rühren eine wässrige Aufschlammung bildet;

b) die Aufschlammung, ohne sie von löslichen Salzen freizuwaschen, hydrothermal während etwa 10 bis 20 Stunden behandelt, um den synthetischen, hectoritartigen Ton zu kristallisieren;

c) den Ton wäscht und entwässert;

d) den Ton bei einer Temperatur von bis zu  $450^\circ\text{C}$  trocknet. Bei dem obigen Verfahren ist die gemeinsame Ausfällung kritisch, ebenso wie die Anwesenheit von Alkali und Fluorid während der gemeinsamen Ausfällung. Es ist ferner notwendig, das Freiwaschen der Aufschlammung von löslichen Salzen zu vermeiden.

Es ist für den Fachmann ohne weiteres ersichtlich, daß das in der

709845/0993

2718576

- 19 49

U.S. -P.S. 3 586 478 angegebene Verfahren äußerst kostspielig und verschwenderisch ist, da während der Synthese des hectoritartigen Tons Lithium, Fluor und Natrium in Mengen vorhanden sein müssen, die weit oberhalb der stöchiometrischen Mengen liegen, die in den hectoritartigen Ton eingearbeitet werden, und da diese löslichen Salze anschließend aus dem Produkt herausgewaschen werden müssen. Während der Synthese ist weiterhin eine geringfügig überschüssige Menge Magnesium in der als Ausgangsmaterial eingesetzten Aufschlämmung vorhanden. In der folgenden

10 Tabelle sind die Molmengen von Magnesium, Lithium, Fluor und Natrium angegeben, die gemäß den Beispielen 1, 2, 3, 4 und 5 der U.S. -P S 3 586 478 in den Ausgangsmaterialien und den als Produkten erhaltenen hectoritartigen Tonen enthalten sind, jeweils auf die Anwesenheit von 8 Mol Silizium bezogen:

15

U S. -P. S. 3 586 478

Beispiel	Molmenge in der zugeführten Aufschlämmung (berechnet)				Molmenge im Produkt (chemische Analyse)			
	Mg	Li	F	Na	Mg	Li	F	Na
1	6,0	3,0	3,0	12,0	(5,8) <sup>x</sup>	0,53	2,0	0,53
2	6,0	2,4	2,4	12,0	5,52	0,48	1,5	0,48
3	6,0	4,0	9,0	17,3	5,43	0,57	2,77	0,57
4	6,0	0,8	3,6	14,8	5,65	0,35	1,7	0,35
25 5	6,0	6,0	6,0	12,0	5,41	0,59	2,58	0,59

<sup>x</sup> Dieser Wert ist zweifelhaft, da  $Mg + Li > 6,0$  ist.

Dieses Verfahren ist auch wegen der geringen Konzentration (von 1 bis 8 %), in der man den synthetischen hectoritartigen

30

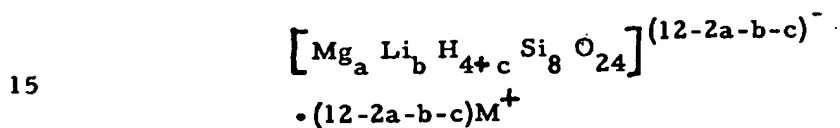
709845/0993

2718576

- 19 20

5 Ton nach der hydrothermalen Behandlung der als Ausgangsmaterial eingesetzten Aufschlämmung erhält, und wegen der Verwendung von kostspieligen wasserlöslichen Magnesiumsalzen teuer. Weiterhin muß, wie sämtliche Beispiele dieser Patentschrift angeben, die als Ausgangsmaterial eingesetzte Aufschlämmung während der hydrothermalen Behandlung in wirksamer Weise gerührt werden, um ein Absetzen und die Bildung einer nicht homogenen Aufschlämmung zu vermeiden.

10 In der U.S. -P S 3 671 190 sind synthetische, trioktaedrische tonartige Mineralien des Smektit-Typs und ein Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben, wobei das Mineral des Smektit-Typs der folgenden allgemeinen Formel entspricht:



in der

1.  $\text{M Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  oder ein Äquivalent eines organischen Kations bedeuten;
- 20 2. Die Werte von a, b und c die folgenden Ungleichungen:  
 $a < 6$ ,  $b > 0$ ,  $c > 0$ ;  $b+c < 2$ ;  $\pm (a+b+c-6) < 2$  oder  
 die Ungleichungen  $a < 6$ ,  $b = 0$ ,  $\pm c < 2$ ;  $\pm (a+c-6) < 2$   
 erfüllen;
3.  $0,37 < (12-2a-b-c) < 0,93$  ist, was einem Kationenaustausch-
- 25 vermögen von etwa 50 bis 120 mÄq/100 g entspricht; und
4. wenn M für  $\text{Na}^+$  oder  $\text{Li}^+$  steht, das Material in Form einer 2%igen Dispersion in Leitungswasser eine Bingham-Fließgrenze von mindestens 50 dyn/cm<sup>2</sup> aufweist.

30 Das beschriebene Verfahren ist sehr ähnlich dem Verfahren der U.S. -P. S 3 586 478 mit dem Unterschied, daß die hydrotherma-

709845/0993

2718576

- 21

le Behandlung der Reaktionsaufschlämmung bei einer Temperatur von mindestens  $170^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird, wenn Lithium vorhanden ist, und bei mindestens  $207^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wird, wenn kein Lithium vorhanden ist.

- 5 Die Durchführung dieses Verfahrens ist ebenfalls kostspielig, da der Ton des Smektit-Typs nur in einer niedrigen Konzentration (weniger als 5 %) synthetisiert wird; da teure wasserlösliche Magnesiumsalze verwendet werden; da es erforderlich ist, Hochtemperatur-Hochdruck-Rührautoklaven zu verwenden; und da es
- 10 notwendig ist, während der Synthese des Tons des Smektit-Typs Lithium-, Natrium- und Silizium-Verbindungen im Überschuß über die stöchiometrische Menge zu verwenden, in der diese Metalle in den Ton eingearbeitet werden, welche Überschüsse anschließend abfiltriert und aus dem Ton herausgewaschen werden müssen.
- 15

- Die Aufgabe der Erfindung besteht nun darin, ein Verfahren zur Synthese von neuen Materialien anzugeben, die einen fluorhaltigen trioktaedrischen Ton des Smektit-Typs enthalten, bei dem
- 20 stöchiometrische Mengen der in das Material eingearbeiteten Metalle und des in das Material eingearbeiteten Fluors verwendet werden, bei dem als Magnesiumquelle Magnesiumoxid verwendet wird, bei dem die Synthese im Gelzustand durchgeführt wird und während einer längeren hydrothermalen Behandlung des Ausgangsmaterials kein Durchmischen erforderlich macht, bei dem es
- 25 nicht erforderlich ist, das Material abzufiltrieren und zu waschen, und bei dem die Konzentration der Feststoffe in dem Ausgangsmaterial und daher die Konzentration des synthetisierten Materials bis zu etwa 35 Gew. % verändert werden kann.

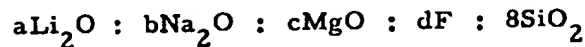
30

709845/0993

2718576

- 22

Diese Aufgabe wird nun durch das erfindungsgemäße Verfahren zur synthetischen Herstellung eines Materials, das einen fluorhaltigen trioktaedrischen Ton des Smektit-Typs enthält und Li, Na, Mg und Si - als Oxid gerechnet - und F in einem Molverhältnis von



enthält, worin

- I.  $0,25 \leq a < 1,1$ ,  $0 \leq b < 0,60$ ,  $4,75 \leq c < 5,85$ ,  $0,5 \leq d \leq 3,5$ ,  $0,60 \leq a+b < 1,25$ , und  $6,0 \leq a+b+c < 6,65$  oder worin
- II.  $0 \leq a < 1,2$ ,  $0 \leq b < 0,60$ ,  $4,75 \leq c < 7$ ,  $0 < d < 4$ ,  $0 \leq a+b < 1,4$ ,  $5,5 \leq a+b+c < 8$

mit der Maßgabe bedeuten, daß  $c \geq 6$  ist, wenn  $a+b = 0$  ist, gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- a) eine wässrige Suspension bildet, die 12 - 35 Gew. % Feststoffe der durch die obige Formel wiedergegebenen chemischen Zusammensetzung enthält, indem man
1. Magnesiumoxid, Wasser, Fluorwasserstoffsäure und eine Base, ausgewählt aus der Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid und Mischungen davon umfassenden Gruppe, vereinigt und vermischt, bis sich die Base gelöst hat und
  2. ein Siliziumdioxid-Sol zusetzt;
- b) die Suspension rührt und erhitzt, bis man eine viskose Aufschlammung erhält, aus der sich keine Feststoffe ausscheiden;
- c) die Aufschlammung gelieren läßt;
- d) das Gel unter autogenem Druck bei einer Temperatur im

709845/0993

Bereich von 85 °C bis etwa 250 °C hydrothermal, während einer Zeitdauer umgesetzt, die zur Ausbildung des trioktaedrischen Tons des Smektit-Typs ausreicht; und

e) das Material trocknet.

5 Das oben definierte Material I ist weiter dadurch gekennzeichnet, daß es ein Kationenaustauschvermögen (CEC, cation exchange capacity) von etwa 0,7 bis 1,2 mÄq/g, in Form einer 2%igen Dispersion in Wasser eine Bingham-Fließgrenze von mindestens etwa 50 dyn/cm<sup>2</sup> und die Fähigkeit besitzt, in  
10 einer Konzentration von 2 Gew. % im Verlaufe von 15 Minuten unter Rühren mit geringerer Scherwirkung sich leicht in entionisiertem Wasser zu dispergieren und ein Sol mit geringer Viskosität und einer Bingham-Fließgrenze von weniger als 20 dyn/cm<sup>2</sup> zu ergeben, welches Sol langsam in ein thixotropes  
15 Gel mit einer Bingham-Fließgrenze von oberhalb 50 dyn/cm<sup>2</sup> umgewandelt wird.

Das oben definierte Material II ist weiterhin dadurch gekennzeichnet, daß es ein Kationenaustauschvermögen von etwa  
20 0,7 bis 1,0 mÄq/g, in Form einer 2%igen Dispersion in Wasser eine Bingham-Fließgrenze von mindestens 50 dyn/cm<sup>2</sup> und die Fähigkeit besitzt, sich in einer Konzentration von 2% in entionisierten Wasser, unter Bildung eines thixotropen Gels zu dispergieren, das eine Bingham-Fließgrenze von mehr als  
25 20 dyn/cm<sup>2</sup> aufweist und beim Altern ein Gel mit einer Bingham-Fließgrenze von mehr als 50 dyn/cm<sup>2</sup> ergibt.

Wie oben angegeben, besteht die erste Stufe a des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, eine wässrige Suspension zu bilden, die 12 bis 35 Gew. %, vorzugsweise mindestens 15 Gew. %, der  
30 Feststoffe der oben angegebenen chemischen Zusammensetzung



2718576

- 24

enthält. Die Suspension wird dadurch gebildet, daß man

1. Fluorwasserstoffsäure (HF), Magnesiumoxid (MgO), Wasser  
und eine Base aus der Gruppe Lithiumhydroxid (LiOH), Na-  
triumhydroxid (NaOH) und Mischungen davon, vermischt,  
5 bis sich die Base gelöst hat und dann

2. ein Siliziumdioxid-Sol zugibt.

Bei der Durchführung des Schrittes 1 ist die Reihenfolge der Zugabe  
von Magnesiumoxid, Fluorwasserstoffsäure, der Base und des  
10 Wassers für die Synthese der fluorhaltigen trioktaedrischen  
Tonmaterialien des Smektit-Typs nicht kritisch. Vorzugsweise  
setzt man jedoch das Magnesiumoxid mit Fluorwasserstoffsäure  
um, bevor man die Base zugibt. Vorteilhafterweise vermischt  
man das Magnesiumoxid mit Wasser, bevor man die Fluorwas-  
15 serstoffsäure langsam zusetzt. Da die Reaktion der Fluorwas-  
serstoffsäure mit Magnesiumoxid exotherm ist, muß die Fluor-  
wasserstoffsäure langsam zugesetzt werden, wobei man durch  
das Vermischen die freigesetzte Wärme gleichmäßig verteilt,  
um ein "Stoßen" zu vermeiden, das als Folge von lokalen Reaktionen  
20 auftreten kann. Die Fluorwasserstoffsäure wird in Form einer  
wässrigen Lösung zugesetzt, die üblicher Weise 20 bis 70 %  
HF und vorzugsweise 25 bis 35 % HF enthält. Die Konzentration  
von Magnesiumoxid und Fluorwasserstoffsäure muß bei die-  
sem Schritt so hoch sein, daß der Feststoffgehalt des später ge-  
25 bildeten Gels im Bereich von 12 bis 35 % liegt. Die maximale  
Magnesiumoxid-Konzentration ist auf weniger als etwa 30 % be-  
schränkt. Es reicht aus, Fluorwasserstoffsäure, Magnesiumoxid  
und Wasser zu vermischen, bis die Reaktion vollständig abgelau-  
fen ist, was dadurch angezeigt wird, daß die Temperatur der Reaktions-  
30 mischung nicht weiter ansteigt. Im allgemeinen sind 5 Minuten aus-

709845/0993

2718576

- 24 25

reichend, obwohl eine längere Mischdauer nicht schadet.

Anschließend gibt man Natriumhydroxid und /oder Lithiumhydroxid in der der obigen Formel entsprechenden Menge zu der Magnesiumoxid-Fluorwasserstoffsäure-Suspension und mischt, bis  
5 sich die Base gelöst hat. Vorzugsweise gibt man die Base in fester Form zu, um zu erreichen, daß die bei der Reaktion der Base mit der Suspension freigesetzte Wärme dazu verwendet wird, die Temperatur der Suspension zu erhöhen. Man kann die Base jedoch auch in Form einer wässrigen Lösung zugeben, vorausgesetzt,  
10 daß die Konzentration der Base so hoch ist, daß das letztendlich erhaltene Gel 12 bis 35 % Feststoffe enthält.

In dem Schritt 2 wird ein Siliziumdioxid-Sol unter Vermischen der Materialien zugesetzt, wobei das Mischen in der sich anschließenden Stufe b unter Erhitzen der Suspension fortgesetzt wird, bis man  
15 eine viskose Aufschlämmung erhält. Die Viskosität der Mischung steigt bei der Zugabe des Siliziumdioxid-Sols auf einen Maximalwert an und nimmt dann bei der Zugabe des restlichen Siliziumdioxid-Sols wieder ab. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung kann die Endmischung extrem fluid bis viskos sein.  
20 Beim ständigen Vermischen unter Erhitzen gemäß der Stufe b nimmt die Viskosität der Mischung jedoch ab und ergibt eine fluide Suspension, die zur Vermeidung des Absetzens von Feststoffen gerührt werden muß, bis die Viskosität zu einem Wert zugenommen hat, daß sich die Feststoffe nicht mehr absetzen und man eine  
25 irreversibel viskose Aufschlämmung erhält. Vorzugsweise rührt man zur Suspendierung der Feststoffe nur mäßig. Hierzu ist ein Mischer mit niedriger Drehzahl geeignet. Es wird angenommen, daß während dieser Stufe des Erhitzens und durch Mischen Mikrokristalle des synthetischen Tons des Smektit-Typs gebildet werden, die die  
30

709845/0993

2718576

- 26

Viskosität der Suspension erhöhen, wodurch zunächst eine  
viskose homogene Aufschlammung, in der sich die Feststoffe  
nicht absetzen, und schließlich in der Stufe c bei der weiteren  
Synthese des Tons des Smektit-Typs schließlich ein Gel bildet.  
5 Die Scheinviskosität (scheinbare Viskosität oder apparent viscosity)  
der Aufschlammung, die mit einem Fann-Rotationsviskosimeter  
(gemäß der API Standard-Vorschrift RP 13B vom November 1972)  
gemessen wird, sollte mindestens 10 Centipoise (cP) vorzugs-  
weise mindestens 15 cP betragen, um zu verhindern, daß die  
10 Feststoffe sich absetzen.

In der Stufe c läßt man die viskose Aufschlammung gelieren oder  
einen Gel bilden, wozu man gegebenenfalls rührt. Bequemerweise  
zieht man während der Stufe c die Aufschlammung aus dem Rühr-  
15 gefäß ab und überführt es in das Gefäß, in dem das Gel gemäß der  
Stufe d statisch hydrothermal behandelt wird.

Die hydrothermale Behandlung des Gels in der Stufe d kann bei  
irgendeiner geeigneten Temperatur von oberhalb etwa 85°C  
(vorzugsweise bei einer Temperatur von 85 bis etwa 250°C),  
20 unter autogenem Druck durchgeführt werden. Da der Druck ober-  
halb etwa 165°C schnell ansteigt und spezielle Autoklaven als  
Reaktionsgefäß erforderlich macht, arbeitet man vorzugsweise  
bei Temperaturen im Bereich von etwa 85 bis 165°C und noch  
bevorzugter bei Temperaturen im Bereich von 95 bis 165°C. Das  
25 Gel wird während einer Zeitdauer hydrothermal behandelt, die  
dazu ausreicht, einen gut kristallisierten trioktaedrischen Ton  
des Smektit-Typs zu ergeben. Im allgemeinen ist in Abhängig-  
keit von der Temperatur eine Behandlungszeit von 4 bis 120 Stun-  
den ausreichend. Dabei nimmt die Behandlungszeit der hydrother-  
30

709845/0993

2718576

- 26 27

malen Behandlung mit zunehmender Temperatur ab.

Schließlich wird das bei der hydrothermalen Behandlung gebildete Produkt in der Stufe e getrocknet und ergibt das gewünschte Material. Vor dem Trocknen liegt das Produkt in Form eines wachsartigen Feststoffes vor, der etwa 65 bis 85 % Wasser enthält. Das Trocknen sollte bei einer Temperatur von weniger als etwa 400°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von weniger als etwa 250°C durchgeführt werden. Weiter bevorzugt enthält das Material 0,5 bis 10 % Wasser, welche Wassermenge man über den Gewichtsverlust des Materials beim Trocknen über Nacht bei 105°C bestimmt.

Es hat sich im allgemeinen gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Viskositätszunahme der viskosen Aufschlammung vermindert werden kann, indem man dem Grad der auf die Aufschlammung ausgeübten Scherwirkung erhöht. So kann man bei der Überführung der viskosen Aufschlammung in der Stufe c in ein anderes Gefäß die Geschwindigkeit der Viskositätszunahme die Aufschlammung vermindern, indem man die durch Mischungsgeschwindigkeit der Aufschlammung erhöht. Hierdurch wird die Möglichkeit einer vorzeitigen Umwandlung der Aufschlammung in ein Gel vor der abgeschlossenen Überführung vermindert. Es konnte ferner gelegentlich beobachtet werden, daß, wenn man das Ausmaß der auf die Suspension der Stufe b ausgeübten Scherwirkung erhöht, die Reaktionszeit verlängert wird, die zur Ausbildung einer viskosen Aufschlammung erforderlich ist. Der Grund hierfür ist nicht bekannt. Es ist jedoch bevorzugt, daß man in der Stufe b eine minimale Scherwirkung auf die Suspension einwirken läßt und lediglich so weit bewegt, um die Feststoffe suspendiert zu halten. Dazu genügt ein gelegentliches Durch-

709845/0993

2718576

- 27 28

mischen.

Gegebenenfalls kann man die Mischung aus Wasser, Magnesium-  
oxid, Fluorwasserstoffsäure und der Base einer hohen Scherwir-  
kung aussetzen, wie man sie beispielsweise mit einer Kolloid-  
5 mühle erreicht, um die Teilchengröße des Magnesiumoxids zu  
verringern. Die nach der Zugabe des Siliziumdioxid-Sols erhal-  
tene Suspension kann man gegebenenfalls einer hohen Scherwir-  
kung aussetzen. Es hat sich gezeigt, daß in dieser Weise Mate-  
rialien gebildet werden, die in Wasser klarere Dispersionen er-  
10 geben.

Siliziumdioxid-Sole sind im Handel von den Firmen E. I. Dupont  
de Nemours & Co., Inc., U.S.A, Nalco Chemical Co., U.S.A  
und anderen Firmen erhältlich. Die spezifische Oberfläche des  
in den Solen vorhandenen Siliziumdioxids muß mehr als 100 m<sup>2</sup>/g  
15 vorzugsweise mehr als 200 m<sup>2</sup>/g betragen. Die Reaktivität des  
Siliziumdioxids nimmt mit der spezifischen Oberfläche zu. Da-  
mit nimmt mit zunehmender spezifischer Oberfläche des Sili-  
ziumdioxids die Zeit zur Bildung einer viskosen Aufschlammung  
aus der Suspension ab, es nimmt die Zeit zur Umwandlung der  
20 Aufschlammung in das Gel ab und man kann eine kürzere Zeit  
zur Durchführung der hydrothermalen Behandlung anwenden.  
Repräsentative Vertreter von im Handel erhältlichen Silizium-  
dioxid-Solen sind im folgenden angegeben:

25

30

709845/0993

2718576

- 28 29

Kolloidale Siliziumoxyd-Sole

Firma		DuPont (LUDOX-Produkte)				
Bezeichnung	HS-40	HS	AS	LS	SM-30	TM
Stabilisierendes Gegen-Ion	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
Teilchengröße m $\mu$	13-14	13-14	13-14	15-16	7-8	22-25
Spezifische Oberfläche, m <sup>2</sup> /g	210-230	210-230	210-230	195-215	375-420	125-140
SiO <sub>2</sub> -Gehalt, Gew. %	40,0	30,0	30,0	30,0	30,0	≥ 49,0
pH-Wert bei 25°C	9,7	9,8	9,6	8,4	9,9	8,9
SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O-Gewichtsverhältnis	93	93	120*	300	50	230
*SiO <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> -Gewichtsverhältnis						

Firma		Nalco Chemical Co. (NALCOAG Produkte)			
Bezeichnung	1130	1030	1140	1050	1034A
Stabilisierendes Gegen-Ion	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
Teilchengröße m $\mu$	8	13	15	20	20
Spezifische Oberfläche, m <sup>2</sup> /g	375	230	200	150	150
SiO <sub>2</sub> -Gehalt, Gew. %	30	30	40	50	34
pH-Wert bei 25°C	10,0	10,2	9,7	9,0	3,2
SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O-Gewichtsverhältnis	46	75	100	143	≤680

35 Die Siliziumdioxid-Konzentration in dem Sol muß so hoch sein, daß die Feststoffkonzentration der Suspension nach der Zugabe des Siliziumdioxid-Sols 12 bis 35 Gew. %, vorzugsweise 15 bis 35 Gew. % beträgt. Somit sollte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des gelbildenden Materials und der Feststoffkonzen-

709845/0993

nachträglich  
geändert

2718576

- 29 30

tration vor der Zugabe des Siliziumdioxid-Sols das Siliziumdioxid-Sol mindestens 10 % Siliziumdioxid enthalten.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann firdend ein gleichmäßig calciniertes Magnesiumoxid mit einer spezi-

5 fischen Oberfläche (nach der BET-Methode mit Stickstoff bestimmt) von mehr als etwa  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  und einem Magnesiumoxid-gehalt von mehr als etwa 95 %, bezogen auf das gebrannte Material, verwendet werden. Typischerweise enthält handelsübliches Magnesiumoxid in Abhängigkeit von dem Rehydratisations-  
10 grad nach dem Calcinieren eine Mischung aus Periklas ( $\text{MgO}$ ) und Brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Das Verhältnis dieser Bestandteile scheint nur einen geringen Einfluß auf die Synthese auszuüben, vorausgesetzt, daß das Material eine hohe spezifische Oberfläche aufweist. Vorzugsweise besitzt das Material eine Teilchengröße  
15 von weniger als 0,074 mm (-200 Mesh), sodaß das schnelle Absetzen der Feststoffe in der als Ausgangsmaterial eingesetzten Mischung minimiert wird. Verschiedene handelsübliche Magnesiumoxide, die diese Kriterien erfüllen, sind die Produkte Fischer M-49, Michigan 15 und 1782 der Firma  
20 Michigan Chemicals, Magox HR98 und HR98 Fine der Firma Basic Chemicals und Dow 5800 Magnesiumoxid der Firma Dow Chemical Co.

Sechs Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens verdienen  
25 besondere Aufmerksamkeit. Sie sind sämtlich kritisch und tragen zu dem Erfolg des Verfahrens als technisch durchführbares Verfahren bei und ergeben ein Material, das ein fluorhaltiges, trioktaedrisches Mineral des Smektit-Typs ergibt, das kommerziell  
wünschenswerte Eigenschaften besitzt.

30

709845/0993

2718576

- 30 31

1. Bei der Synthese des Materials müssen lediglich stöchiometrische Mengen der in dem Material erwünschten Metalle und des Fluors vorhanden sein.
2. Als Magnesiumquelle wird Magnesiumoxid verwendet, das im Handel erhältlich und billiger ist als andere gereinigte Magnesiumverbindungen.
3. Als Siliziumdioxidquelle wird Siliziumdioxid-Sol verwendet. Das Sol muß der Reaktionsmischung erst dann zugesetzt werden, nachdem sämtliche anderen erwünschten Bestandteile der Mischung vereinigt worden sind.
4. Das Verfahren erfordert in der als Ausgangsmaterial eingesetzten Suspension und später die Anwendung eines hohen Feststoffgehalts. Dies führt zu einer höheren Produktivität und zu geringeren Produktionskosten.
5. Die Reaktionsmischung geliert während der hydrothermalen Behandlung. Hierdurch wird es überflüssig, die Mischung zu rühren, wodurch sämtliche, damit in Zusammenhang stehenden Probleme entfallen. Die hydrothermale Behandlung kann einfach in der Weise durchgeführt werden, daß man das gelierte Beschickungsmaterial in einem geeigneten, geschlossenen Behälter in einem Ofen erwärmt, der auf die gewünschte Temperatur erhitzt ist.
6. Bei dem Verfahren ist es nicht erforderlich, das Material zu filtrieren und zu waschen; in der Tat ist das Filtrieren nicht praktikabel, da das nicht getrocknete Material in Form eines wachsartigen Feststoffes vorliegt und das Waschen schädlich ist, indem die überschüssige Base, die in dem erfindungsge-

709845/0993

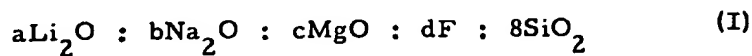


2718576

- 31 32

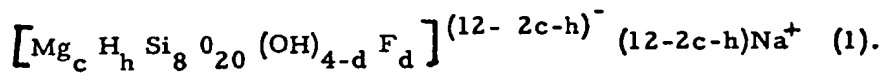
mäßen Material enthalten sein muß, entfernt würde.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gebildeten Materialien enthalten mindestens einen fluorhaltigen trioktaedrischen Ton des Smektit-Typs. Die Materialien besitzen Molverhältnisse von Li, Na, Mg und Si, die als Dioxyde ausgedrückt werden und von F der folgenden Formel auf:



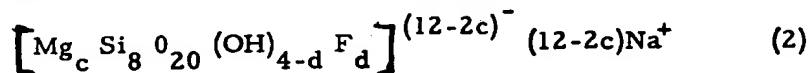
in der  $0 < a < 1,2$ ,  $0 \leq b < 0,6$ ,  $0 < d < 4$ ,  $0 \leq a+b < 1,4$  und  $5,5 < a+b+c < 8$ , wobei  $c \geq 6$  ist, wenn  $a+b = 0$  ist.

Zusätzlich zu dem Ton des Smektit-Typs können die Materialien eingeschlossene amorphe Phasen enthalten, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die die Oxide und die Hydroxide von Lithium, Natrium und Magnesium und Mischungen davon umfaßt. Somit erhält man, wenn a den Wert 0 besitzt und  $b+c < 6,0$  ist, Tone des Smektit-Typs der folgenden Summenformel:



Wenn a den Wert 0 besitzt und  $b+c = 6,0$  ist, erhält man

1. Stevensit-artige Tone der Formel



2. Smektit-artige Tone der gleichen Struktur, wie die der Formel (1), die mit einer eingeschlossenen amorphen Phase, komplexiert sind, die aus der Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Natriumoxid, Natriumhydroxid und Mischungen davon umfassenden Gruppe ausgewählt ist. Somit kann man annehmen, daß das Material der folgenden Summenformel ent-

709845/0993

2718576

- 32 33

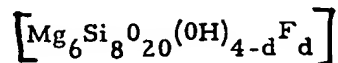
spricht:

$$\left\{ \left[ \text{Mg}_m \text{H}_h \text{Si}_8 \text{O}_{20} (\text{OH})_{4-d} \text{F}_d \right]^{x-} x\text{Na}^+ \right\} + \left\{ n\text{Mg}(\text{O}, (\text{OH})_2) + p\text{Na}(\text{OH}, 1/20) \right\} \quad (3)$$

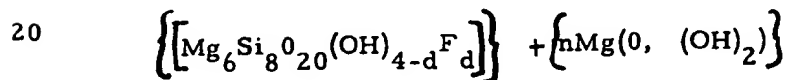
in der  $x = 12 - 2m - h$ ,  $c = m + n$ ,  $b = (x + p) \div 2$ ,  $n \geq 0$  und  $p \geq 0$  bedeuten, wobei das dem ersten Klammersausdruck entsprechende Material für den Ton des Smektit-Typs oder Tonmischungen steht und der zweite Klammersausdruck für die in dem Material eingeschlossenen Phasen steht.

Wenn  $a = 0$  und  $b + c > 6, 0$  sind, kann man

1. Talkum-artigen Ton erhalten, wenn  $b = 0$  ist, der der Summenformel



entspricht, der mit einer eingeschlossenen amorphen Phase aus der Gruppe Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid und Mischungen davon komplexiert ist, wobei diese Materialien in der folgenden Summenformel



entspricht, in der  $c = 6 + n$  und  $n > 0$  bedeuten, wobei der erste Klammersausdruck für den Talkum-artigen Ton und der zweite Klammersausdruck für die eingeschlossenen Phasen stehen;

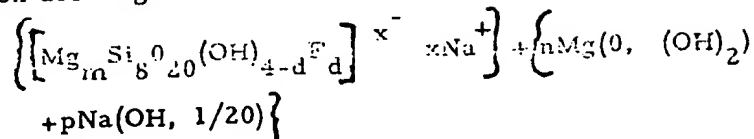
2. Stevensit-artige Tone der Struktur, wie die Tone der Formel (2) erhalten, die mit einer eingeschlossenen amorphen Phase komplexiert sind, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Natriumoxid, Natriumhydroxid und Mischungen davon umfaßt, wobei diese Materia-

709845/0993

2718576

- 32 36

lien der folgenden Summenformel

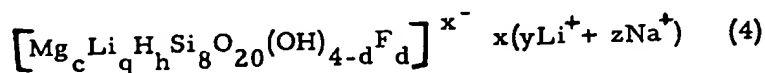


entsprechen, in der  $x = 12 - 2m$ ,  $c = m + n$ ,  $b = (x + p) \div 2$ ;

- 5  $n \geq 0$  und  $p \geq 0$  bedeuten, wobei der erste Klammerausdruck für den Stevensit-artigen Ton und der zweite Klammerausdruck für die eingeschlossenen Phasen stehen; und

3. Materialien der Summenformel (3) erhalten.

- 10 Wenn  $a > 0$  und  $a + b + c < 6,0$  sind, erhält man Tone des Smektit-Typs der folgenden Summenformel

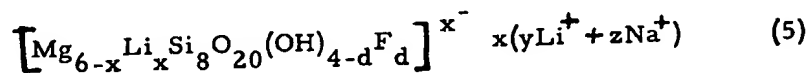


in der  $h > 0$ ,  $x = 12 - 2c - q - h$ ,  $y + z = 1$ ,  $a = (1 + xy) \div 2$

- 15 und  $b = xz \div 2$  bedeuten

wenn  $a > 0$  und  $a + b + c = 6,0$  bedeuten, kann man

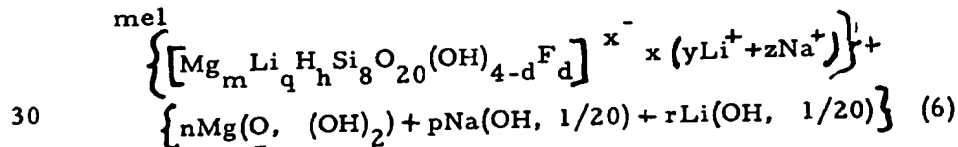
1. Hectorit-artige Tone der Formel



- 20 in der  $y + z = 1$ ,  $c = 6 - x$ ,  $a = (x + xy) \div 2$  und  $b = xz \div 2$  bedeuten, und

2. Tone des Smektit-Typs erhalten, die die gleiche Struktur wie die Tone der Formel (4) aufweisen, die mit einer eingeschlossenen Phase komplexiert sind, die aus der Gruppe ausgewählt

- 25 ist, die Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Natriumoxid, Natriumhydroxid, Lithiumoxid, Lithiumhydroxid und Mischungen davon umfaßt, wobei diese Materialien der folgenden Summenformel



709845/0993

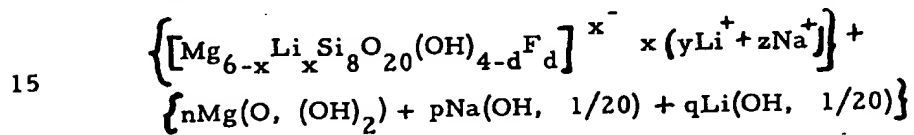
2718576

- 34 35

entsprechen, in der  $x = 12 - 2m - q - h$ ,  $y + z = 1$ ,  $c = m + n$ ,  
 $a = (q + y + r) \div 2$ ,  $b = (xz + p) \div 2$ ,  $n \geq 0$ ,  $p \geq 0$ ,  $r \geq 0$   
 bedeuten, wobei der erste Klammerausdruck für den Ton  
 des Smektit-Typs und der zweite Klammerausdruck für die  
 eingeschlossenen Phasen stehen.

Wenn  $a > 0$  und  $a + b + c > 6,0$  sind, kann man

1. Hectorit-artige Tone der gleichen Struktur wie die Tone der  
 obigen Formel (5), die mit einer eingeschlossenen Phase  
 komplexiert sind, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die  
 Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Lithiumoxid, Lithium-  
 hydroxid, Natriumoxid, Natriumhydroxid und Mischungen davon  
 umfaßt, wobei diese Materialien der folgenden Summenformel



entsprechen, in der  $y + z = 1$ ,  $c = 6 - x + n$ ,  $a = (x + xy + q) \div 2$ ,  
 $b = (xz + p) \div 2$ ,  $n \geq 0$ ,  $p \geq 0$ ,  $q \geq 0$  bedeuten, wobei der  
 erste Klammerausdruck für den Hectorit-artigen Ton und  
 der zweite Klammerausdruck für die eingeschlossenen Phasen  
 stehen; und

2. Materialien der obigen Formel (6) erhalten.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens bereiteten  
 Materialien sind wertvolle Verdicker und/oder Gelbilder  
 oder gelierende Mittel für wässrige Systeme, wie sie in den  
 U.S. - Patentschriften 3 586 478 und 3 671 190 beschrieben  
 sind. Die Materialien können auch zur Herstellung von feuer-  
 festen Laminaten, gemäß der U.S. - P S 3 878 034, zur Her-  
 stellung von wässrigen, vielfarbigem Anstrichmitteln, gemäß

709845/0993

2718576

- 36

der U.S.-P.S. 3 458 328, zur Herstellung von Detergentien,  
gemäß der U.S.-P.S. 3 362 058 und zur Herstellung von  
Pestiziden, gemäß der U.S.-P.S. 3 832 468 verwendet werden.

5 Materialien, bei denen  $0,25 \leq a < 1,1$ ,  $0 \leq b < 0,60$ ,  $4,75 < c < 5,85$ ,  
 $0,5 < d \leq 3,5$ ,  $0,60 \leq a+b < 1,25$ ,  $6,0 < a+b+c < 6,65$  und  
 $0,70 \leq \text{CEC} \leq 1,2$  bedeuten, besitzen die folgenden Eigenschaften:

10 a) die Fähigkeit, sich in einer Konzentration von 2 % im Verlauf  
von 15 Minuten in entionisiertem Wasser, unter Bildung eines  
Sols zu dispergieren, daß eine geringe Viskosität und eine Bingham-Fließgrenze von weniger als etwa  $20 \text{ dyn/cm}^2$  besitzt,  
welches Sol sich im Verlaufe von 48 Stunden zu einem thixotropen Gel mit einer Bingham-Fließgrenze von mehr als etwa  
15  $50 \text{ dyn/cm}^2$  umwandelt; und

b) in Form einer 2%igen Dispersion in Wasser, die 4 bis 10 mÄq/l  
 $\text{Ca}^{2+}$  und/oder  $\text{Mg}^{2+}$  enthält, eine Bingham-Fließgrenze von  
mindestens  $50 \text{ dyn/cm}^2$ . Materialien, bei denen  $0,50 < a < 1,05$ ,  
20  $0 \leq b < 0,50$ ,  $5,0 \leq c < 5,85$ ,  $1,5 \leq d \leq 3,0$ ,  $0,60 < a+b < 1,25$ ,  
 $6,0 < a+b+c < 6,65$  und  $0,80 \leq \text{CEC} \leq 1,13$  gelten, ergeben  
weiterhin in Mengen von 2 % in entionisiertem Wasser Dispersio-  
nen, die im Verlauf von 48 Stunden nach der Bereitung der  
Dispersionen eine Lichttransmission von mindestens 85 % auf-  
25 weisen, die mit einem Meßgerät (Hach Meter) mit einem Filter  
mit einer Corning-Nummer von 5330 gemessen wird, (wobei  
Wasser eine Transmission von 100 % zeigt). Materialien bei  
denen  $0,50 < a < 0,80$ ,  $0 \leq b < 0,50$ ,  $5,1 < c < 5,7$ ,  
 $1,5 < d < 3,0$ ,  $0,60 < a+b < 1,0$ ,  $6,025 < a+b+c < 6,4$  und  $0,80 \leq \text{CEC} \leq 1,00$   
30 bedeuten, ergeben unter diesen Bedingungen Dispersionen,

709845/0993

die eine Lichttransmission von mindestens 90 % aufweisen.

Materialien, bei denen  $0 \leq a < 1,2$ ,  $0 < b < 0,60$ ,  
 $4,75 \leq c < 7,0$ ,  $0 < d < 4$ ,  $0 \leq a+b < 1,4$ ,  $5,5 < a+b+c < 8$ ,  
 wobei  $c \geq 6$  ist, wenn  $a+b = 0$  ist, und  $0,70 \leq \text{CEC} \leq 1,0$  be-  
 5 deuten, ergeben beim Dispergieren in entionisiertem Wasser  
 in einer Konzentration von 2 % Bingham-Fließgrenzen von  
 mehr als  $20 \text{ dyn/cm}^2$ . Die Bingham-Fließgrenzen dieser Ma-  
 terialien nehmen mit der Zeit zu, sodaß man im Verlaufe von  
 48 Stunden thixotrope Gele mit einer Bingham-Fließgrenze von  
 10 mehr als  $50 \text{ dyn/cm}^2$  erhält. Die bevorzugten Materialien sind  
 jene, bei denen  $0,25 \leq a < 1,1$ ,  $0 < b < 0,60$ ,  $5,85 \leq c < 7,0$ ,  
 $0,5 < d \leq 3,5$ ,  $0,5 < a+b < 1,3$  und  $6,5 < a+b+c < 8$  gelten.

Die in den Materialien enthaltenen Tone des Smektit-Typs be-  
 15 sitzen nach der Zubereitung der Materialien austauschbare  
 Kationen, nämlich Lithiumkationen, Natriumkationen oder Mi-  
 schungen davon, mit Ausnahme der Situation, bei der ein Talkum-  
 artiges Material hergestellt wird. Diese Kationen können durch  
 andere Kationen ausgetauscht werden, wodurch andere kommer-  
 20 ziell nützliche Produkte gebildet werden. So kann man diese  
 Kationen mit einem Metallkation mit einer Elektronegativität  
 nach Pauling von mehr als 1,0 austauschen und erhält kataly-  
 tisch wirksame Materialien. Diese Materialien sind besonders  
 wirksame Katalysatoren für die Alkylierung von aromatischen  
 25 Kohlenwasserstoffen mit Alkylhalogeniden und/oder ungesättig-  
 ten Kohlenwasserstoffen, wie Alkenen, wenn das Kationenaus-  
 tauschvermögen des Materials mehr als etwa  $0,75 \text{ mÄq/g}$  be-  
 trägt. Diese Katalysatoren sind auch nützliche Bestandteile von  
 Kohlenwasserstoff-Crackkatalysatoren, Katalysatoren zur Be-  
 30 handlung von Ausgangsmaterialien mit Wasserstoff und dergleichen.

2718576

- 37 38

Die austauschbaren Lithium- und Natrium-Kationen können durch ein organisches Kation ersetzt werden, wodurch man organophile Gelbildner für organische Systeme erhält. Diese organophilen Gelbildner, die zur Herstellung von Fetten und als Suspendiermittel in organischen Systemen, wie Anstrichmittel, geeignet sind, kann man dadurch herstellen, daß man den Gelbildner in Wasser dispergiert und mit der organischen Verbindung umsetzt. Der Gelbildner kann leicht ausgeflockt werden. Durch Filtrieren und Waschen des organophilen Gelbildners erreicht man die Abtrennung im wesentlichen sämtlicher Natriumkationen und sämtlicher Lithiumkationen, mit Ausnahme der Kationen, die innerhalb der Oktaederschicht des Tons des Smektit-Typs enthalten sind, wenn die Menge der organischen Verbindung mindestens gleich dem Austauschvermögen des Gelbildners ist. Das in dem Gelbildner vorhandene überschüssige Magnesiumoxid oder Magnesiumhydroxid verbleibt als eingeschlossene Phase in den organophilen Gelbildnern. Die Menge des organischen Kations sollte mindestens ebenso groß sein, wie das Kationenaustauschvermögen des Gelbildners und sollte vorzugsweise 100 bis 250 Milliäquivalente der organischen Verbindung pro 100 g des Gelbildners betragen.

Beispiele für organische Verbindungen oder Salze davon, die mit den Gelbildnern reagieren, sind Verbindungen, die mindestens ein Kation pro Molekül aufweisen, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Ammonium-, Phosphonium-, Oxonium-, Sulphonium-, Arsonium-, Stibonium-Kationen und Mischungen davon einschließt. Bevorzugte organische Verbindungen sind organische Ammoniumsalze, insbesondere quartäre Ammonium-

709845/0993

2718576

- 38 39

salze. Vorzugsweise enthält das organische Kation mindestens eine aliphatische Gruppe, vorzugsweise eine Alkylgruppe, die mindestens zehn Kohlenstoffatome, noch bevorzugter mindestens zwölf Kohlenstoffatome, enthält. Vorteilhafterweise enthält das organische Kation insgesamt mindestens achtzehn Kohlenstoff-  
5 atome. Spezifische Beispiele für geeignete organische Kationen sind Dimethyl-di-octadecyl-ammonium-, Dimethyl-benzyl-do-decyl-ammonium-, Dimethyl-benzyl- (hydrierter Talg)-ammo-nium-, Methyl-benzyl-(dihydrierter Talg)-ammonium-, Tri-methyl-hexadecyl-ammonium-, Trimethyl-behenyl-ammonium-  
10 Kationen und Mischungen davon.

In den Beispielen werden die folgenden Ausgangsmaterialien angewandt, wenn nichts anderes angegeben ist:

15 Als Siliziumdioxid-Quelle ein mit Natrium stabilisiertes Silicium-dioxid-Sol, das 30,0 %  $\text{SiO}_2$  und 0,65 %  $\text{Na}_2\text{O}$  enthält (Nalcoag 1130);

als Magnesiumoxid-Quelle einen calcinierten Magnesit mit hoher spezifischer Oberfläche ( $136 \text{ m}^2/\text{g}$ ), der auf Basis des von flüch-  
20 tigen Anteilen freien Materials 98 %  $\text{MgO}$  enthält und eine solche Teilchengröße aufweist, daß 99 % des Materials durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,074 mm (200 Mesh) drin-gen (Magox HR98);

25 als Lithium-Quelle technisches  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , das 56,6 %  $\text{LiOH}$  enthält;

als Natriumhydroxid-Quelle eine 10 nNaOH-Standardlösung (Fisher Chemical Co.);

30 als Fluorid-Quelle technische Fluorwasserstoffsäure, die 70 %  $\text{HF}$  enthält und vor der Verwendung mit Wasser auf eine End-

709845/0993



2718576

- 37 40

konzentration von 37,1 % HF verdünnt wird.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

5

#### Beispiel 1

Man bereitet Proben, bei denen man die Werte von a, b, c, a+b und a+b+c der obigen Formel innerhalb der folgenden Bereiche variiert:

10

$$0 \leq a \leq 1,185, \quad 0,165 \leq b \leq 0,70, \quad 4,75 \leq c \leq 7,1, \\ 0,4 \leq a+b \leq 1,35 \text{ und } 6,0 \leq a+b+c \leq 7,525.$$

15

All diese Proben enthalten 2,25 F/8 SiO<sub>2</sub> (d=2,25) und besitzen einen Feststoffgehalt von 22,5 %. Die Zusammensetzung der gebildeten Proben ist in der folgenden Tabelle I angegeben. Die Proben werden mit Hilfe der folgenden Verfahrensweise hergestellt:

20

Man vermischt die erforderliche Menge Magnesiumoxid mit Wasser in einer solchen Menge, daß das letztendlich eingesetzte Ausgangsmaterial einen Feststoffgehalt von 22,5 % besitzt. Dann gibt man die Gesamtmenge der Fluorwasserstoffsäure langsam zu und rührt während weiterer 5 Minuten. Dann gibt man Lithiumhydroxid und Natriumhydroxid in der erforderlichen Menge zu und vermischt während weiterer 5 Minuten, bis sich die Base vollständig gelöst hat. Anschließend setzt man das Siliciumdioxid-Sol zu und vermischt während 10 Minuten. Die erhaltenen Suspensionen, deren Konsistenz sich von viskosen Gelen bis zu Flüssigkeiten mit geringer Viskosität erstreckt, werden in Glasflaschen überführt, verschlossen und in einen, bei einer Temperatur von 100°C gehaltenen Ofen eingebracht.

25

30

709845/0993

2718576

- 40 41

Die Suspensionen werden periodisch vermischt, um die Fest-  
stoffe suspendiert zu halten, bis man irreversibel viskose  
Aufschlämmungen erhält, aus denen sich keine festen Stoffe  
ausscheiden. Man läßt die Aufschlämmungen dann gelieren  
5 und beläßt sie dann während 72 Stunden bei 100°C im Ofen.  
Die erhaltenen wachsartigen Gele werden während 16 Stunden  
bei 120°C getrocknet.

Das Kationenaustauschvermögen (CEC) der Proben wird eben-  
10 so ermittelt, wie die Leichtigkeit ihrer Dispergierbarkeit in  
entionisiertem Wasser, die wie folgt ermittelt wird:

Man gibt 0,20 g des Materials mit einer Teilchengröße von  
< 0,149 mm (< 100 Mesh) zu 9,80 Milliliter entionisiertem  
15 Wasser, das in einer Flasche vorliegt und schüttelt die Mi-  
schung während bis zu 2 Stunden häufig mit der Hand. Die  
"Dispergierzeit" wirkt bestimmt, indem man den Zeitraum  
mißt, der erforderlich ist, um die Teilchen zu dispergieren, was  
dadurch festgestellt wird, daß keine Teilchen mehr vorhanden  
20 sind, die oberhalb des Flüssigkeitsspiegels an der Flaschen-  
wandung anhaften. Die erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls  
in der Tabelle I angegeben. Sämtliche Proben liegen in Form  
von gut kristallisierten trioktaedrischen Tonen des Smektit-  
Typs vor, was durch eine Röntgenbeugungsuntersuchung  
festgestellt wird, wobei die Materialien eine 060-Beugungslinie  
25 (hkl) zwischen 60,85 und 61,25° 2θ aufweisen, mit Ausnahme  
der amorphen Proben 58 und 60. Die Proben, die einen Ton  
des Smektit-Typs enthalten werden bezüglich ihrer Fähigkeit  
zur Steigerung der Viskosität bewertet, indem man 2%ige  
Dispersionen in entionisiertem Wasser herstellt und das  
30 Fließverhalten der Materialien mit Hilfe eines Rotations-

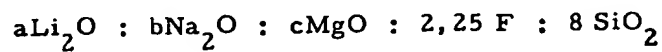
709845/0993

2718576

- 42

viskosimeters (Typ Fann) anfänglich und nach 24 und nach 48  
Stunden bestimmt. Die Klarheit dieser Dispersionen bestimmt  
man über die prozentuale Lichttransmission mit Hilfe eines  
entsprechenden Meßgerätes (Hachmeter) mit einem Filter der  
Corning-Nummer 5330 (wobei Wasser eine Transmission von  
100 % zeigt). Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in der  
folgenden Tabelle II aufgeführt.

Tabelle I



10

Probe	a	b	c	a+b	a+b+c	Kationen- austausch- vermögen (CEC)	Dispergierzeit (Minuten)
1	0,235	0,165	5,60	0,40	6,0	75	>120
2	0,200	0,200	5,60	0,40	6,0	75	>120
3	0,000	0,400	6,00	0,40	6,4	—	—
4	0,000	0,400	7,10	0,40	7,5	—	—
5	0,335	0,165	5,50	0,50	6,0	78	>120
6	0,250	0,250	5,50	0,50	6,0	80	>120
7	0,000	0,500	5,60	0,50	6,1	82	—
8	0,335	0,165	5,60	0,50	6,1	78	>120
9	0,200	0,300	5,60	0,50	6,1	78	>120
10	0,410	0,165	6,45	0,575	7,025	65	30
11	0,435	0,165	5,50	0,60	6,1	83	90
12	0,250	0,350	5,50	0,60	6,1	83	30
13	0,435	0,165	5,60	0,60	6,2	81	30
14	0,200	0,400	5,60	0,60	6,2	81	15
15	0,435	0,165	5,70	0,60	6,3	79	30
16	0,435	0,165	6,00	0,60	6,6	73	5
17	0,485	0,165	5,35	0,65	6,0	89	30
18	0,325	0,325	5,35	0,65	6,0	88	20

30

709845/0993

2718576

- 42 - 43

Tabelle I

aLi<sub>2</sub>O : bNa<sub>2</sub>O : cMgO : 2,25 F : 8 SiO<sub>2</sub>

	Probe	a	b	c	a+b	a+b+c	Kationen- austausch- vermögen (CEC)	Dispergierzeit (Minuten)
5	19	0,510	0,165	6,35	0,675	7,025	69	12
	20	0,535	0,165	5,50	0,70	6,2	86	6
	21	0,250	0,450	5,50	0,70	6,2	86	2
	22	0,535	0,165	5,60	0,70	6,3	84	5
10	23	0,535	0,165	5,80	0,70	6,5	80	2,5
	24	0,585	0,165	5,35	0,75	6,1	91	15
	25	0,325	0,425	5,35	0,75	6,1	91	10
	26	0,585	0,165	5,65	0,75	6,4	84	1,5
	27	0,610	0,165	6,75	0,775	7,025	73	25
15	28	0,635	0,165	5,20	0,80	6,0	99	20
	29	0,400	0,400	5,20	0,80	6,0	98	6
	30	0,635	0,165	5,50	0,80	6,3	89	2
	31	0,335	0,500	5,85	0,835	6,65	82	1
	32	0,685	0,165	5,35	0,85	6,2	94	2
20	33	0,325	0,525	5,35	0,85	6,2	94	1
	34	0,710	0,165	5,15	0,875	6,025	101	8
	35	0,710	0,165	5,35	0,875	6,225	94	2,5
	36	0,710	0,165	5,55	0,875	6,425	89	1,5
	37	0,710	0,165	5,85	0,875	6,725	82	2
25	38	0,710	0,165	6,15	0,875	7,025	78	4,5

709845/0993

2718576

- 44 - 44

Tabelle I

aLi<sub>2</sub>O : bNa<sub>2</sub>O : cMgO : 2,25 F : 8 SiO<sub>2</sub>

5	Probe	a	b	c	a+b	a+b+c	Kationen- austausch- vermögen (CEC)	Dispergierzeit (Minuten)
10	39	0,710	0,165	6,65	0,875	7,525	70	>60
	40	0,735	0,165	5,20	0,90	6,1	99	2,5
	41	0,400	0,500	5,20	0,90	6,1	99	2,5
	42	0,735	0,165	5,35	0,90	6,25	95	1
	43	0,735	0,165	5,45	0,90	6,35	92	1
	44	0,735	0,165	5,55	0,90	6,45	90	1
15	45	0,735	0,165	5,85	0,90	6,75	84	1
	46	0,785	0,165	5,35	0,95	6,3	96	1
	47	<del>0,735</del> 0,835	0,165	4,90	1,0	5,9	110	5
	48	0,835	0,165	5,00	1,0	6,0	102	10
	49	0,500	0,500	5,00	1,0	6,0	108	6
	50	0,835	0,165	5,20	1,0	6,2	101	1
20	51	0,400	0,600	5,20	1,0	6,2	101	1,5
	52	0,885	0,165	4,75	1,05	5,8	117	60
	53	0,935	0,165	5,00	1,1	6,1	109	2,5
	54	0,500	0,600	5,00	1,1	6,1	109	>120
	55	0,935	0,165	5,20	1,1	6,3	103	2
	56	0,935	0,165	5,85	1,1	6,95	88	25
25	57	1,035	0,165	5,00	1,2	6,2	111	3
	58	0,500	0,700	5,00	1,2	6,2	*	>120
	59	1,085	0,165	4,75	1,25	6,0	109	>120
	60	0,625	0,625	4,75	1,25	6,0	*	>120
30	61	1,135	0,165	5,00	1,3	6,3	113	4

709845/0993

nachträglich  
geändert

2718576

- 44 - 45

Tabelle I

aLi<sub>2</sub>O : bNa<sub>2</sub>O : cMgO : 2,25 F : 8 SiO<sub>2</sub>

	Probe	a	b	c	a+b	a+b+c	Kationen- austausch- vermögen (CEC)	Dispergierzeit (Minuten)
5								
	62	1,135	0,165	5,40	1,3	6,7	102	12
	63	1,135	0,165	5,80	1,3	7,1	93	25
10	64	1,135	0,165	6,20	1,3	7,5	86	>60
	65	1,185	0,165	4,75	1,35	6,1	122	90

\*amorphes Produkt

15

709845/0993

2718576

- 45 - 46

Tabelle II

Fließverhalten von 2%igen Dispersionen in entionisiertem Wasser (mit einem Rotationsviskosimeter bestimmt (Fann) )

5	Probe	Scheinviskosität			nach 24 Stunden			nach 48 Stunden		
		cP bei 1020 s <sup>-1</sup>	Bingham- Fließgrenze (dyn/cm <sup>2</sup> )	Trans- mission (%)	cP bei 1020 s <sup>-1</sup>	Bingham- Fließgrenze (dyn/cm <sup>2</sup> )	Trans- mission (%)	cP bei 1020 s <sup>-1</sup>	Bingham- Fließgrenze (dyn/cm <sup>2</sup> )	Trans- mission (%)
10	1	1	0	20	1	0	27	1	0	29
	2	1	0	22	1	0	30	1,5	0	28
	3	1	0	12	9	10	24	13	41	26
	4	0,5	0	12	1	0	14	1,5	0	15
	5	1,5	0	24	2	0	30	6	5	34
	6	1,5	5	25	4,5	0	26	9	28	29
	7	1	5	17	2,5	0	24	4	0	26
	8	1,5	0	30	3,5	0	29	6,5	5	32
	9	1	0	20	1,5	0	28	6,5	5	28
15	10	8,5	41	18	20	143	26	27,5	194	28
	11	2,5	0	24	14,5	59	44	17,5	61	46
	12	1,5	0	23	7	5	39	13,5	33	42
	13	2	0	31	14	36	57	18,5	74	60
	14	2	0	28	8,5	8	47	16	46	49
	15	3	0	31	17	56	54	20,5	79	58
20	16	4,5	0	41	18,5	77	67	21	102	71
	17	3,5	0	35	14	36	58	16	51	62
	18	3	0	33	16,5	51	51	19	87	52
	19	12	64	21	24	171	31	31	212	33
	20	4	0	66	20	77	87	22,5	97	91
	21	2,5	0	39	14,5	36	66	23	89	71
25	22	5	0	71	20	66	91	22	92	92
	23	5	0	54	18	71	83	21	99	85
	24	2,5	5	48	11,5	18	75	16,5	41	77
	25	2,5	0	29	9	5	42	14	26	46
	26	8,5	18	70	22	102	88	23,5	128	89
	27	16	79	21	28	191	31	33	222	32
30	28	2,5	5	47	7,5	10	73	12	31	76
	29	2,5	5	45	16,5	56	65	21	97	70
	30	6	0	78	20,5	79	92	23,5	92	93

709845/0993

Tabelle II

		Scheinviskosität			nach 24 Stunden			nach 48 Stunden		
		cP bei 1020 s <sup>-1</sup>	Bingham- Fließgrenze (dyn/cm <sup>2</sup> )	Trans- mission (%)	cP bei 1020 s <sup>-1</sup>	Bingham- Fließgrenze (dyn/cm <sup>2</sup> )	Trans- mission (%)	cP bei 1020 s <sup>-1</sup>	Bingham- Fließgrenze (dyn/cm <sup>2</sup> )	Trans- mission (%)
5	Probe									
	31	13,5	59	26	19,5	122	43	23	128	46
	32	2,5	0	86	17	51	93	21,5	82	93
	33	4	0	46	22,5	89	78	26,5	122	82
	34	3	0	78	7,5	0	92	12	13	92
	35	5	0	87	19,5	66	92	23	87	92
10	36	6,5	5	83	19	71	88	20	87	88
	37	11	36	67	19,5	92	82	20	97	85
	38	13,5	77	37	20	120	55	21,5	128	62
	39	9,5	26	19	19	102	33	24	117	35
	40	2,5	5	88	14,5	41	93	20	66	95
	41	2,5	0	49	22	94	76	25,5	122	82
	42	4	0	90	22	77	93	24,5	82	93
15	43	4,5	0	87	21,5	61	90	23,5	92	90
	44	8,5	0	85	21,5	92	89	23	105	88
	45	13	46	76	20	97	84	21,5	112	84
	46	3,5	0	89	23,5	92	91	26	107	92
	47	1,5	0	71	11,5	14	85	23	86	88
	48	2,5	5	64	4	3	80	8	5	86
20	49	2,5	0	35	18	54	55	22	87	61
	50	3	0	85	21,5	82	88	24,5	102	89
	51	3	0	17	16,5	51	32	20	87	36
	52	2	0	25	3,5	0	38	8	0	37
	53	2,5	0	85	22,5	87	88	25,5	112	88
	54	1,5	0	9	2,5	0	12	4,5	5	13
25	55	3	0	85	23	82	88	26,5	122	88
	56	17	117	26	27,5	214	37	29	263	38
	57	6,5	3	77	24	105	86	26	107	85
	58	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	59	2,5	0	25	13,5	38	39	15,5	56	42
	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	61	14	36	67	28	145	80	32,5	194	81
	62	17	102	39	33,5	245	53	34	265	56
	63	6	38	13	10,5	56	23	11,5	61	23
	64	4	13	16	5	13	19	5	15	20
	65	2	0	22	16	59	40	22,5	84	45

709845/0993



Aus den obigen Tabellen ist zu ersehen, daß man Gelbildner erhält, die sich im Verlaufe von 15 Minuten unter Einwirkung geringer Scherkräfte in einer Konzentration von 2 % in entionisiertem Wasser unter Bildung eines Sols dispergieren, das eine

5 geringe Viskosität und eine Bingham-Fließgrenze von weniger als  $20 \text{ dyn/cm}^2$  aufweisen, welches Sol beim Altern in ein thixotropes Gel mit einer Bingham-Fließgrenze von mehr als etwa  $50 \text{ dyn/cm}^2$  übergeht, erhält, wenn  $0,25 \leq a < 1,1$ ,  $0 \leq b < 0,60$ ,  $4,75 < c < 5,85$ ,  $0,60 \leq a+b < 1,25$ ,

10  $6,0 < a+b+c < 6,65$  und  $0,7 < \text{CEC} < 1,2$  bedeuten.

Wenn  $0,50 < a < 1,05$ ,  $0 \leq b < 0,50$ ,  $5,0 \leq c < 5,85$ ,  $0,60 < a+b < 1,25$ ,  $6,0 < a+b+c < 6,65$  und  $0,8 < \text{CEC} < 1,13$  bedeuten, erhält man Gelbildner, die zusätzlich zu den obigen

15 rheologischen Eigenschaften 2%ige Dispersionen in entionisiertem Wasser mit einer Klarheit geben, die einer Transmission von mindestens 85 % entspricht.

Wenn  $0,50 < a < 0,80$ ,  $0 \leq b < 0,50$ ,  $5,1 \leq c < 5,7$ ,  $0,60 < a+b < 1,0$ ,  $6,025 < a+b+c < 6,4$  und  $0,8 < \text{CEC} < 1,0$

20 bedeuten, erhält man Gelbildner, die Dispersionen mit einer Klarheit ergeben, die einer Transmission von mindestens 90 % entspricht.

Wenn  $0,25 \leq a < 1,1$ ,  $0 < b < 0,60$ ,  $5,85 \leq c < 7,0$ ,  $0,5 < a+b < 1,3$ ,  $6,5 < a+b+c < 8,0$  und  $0,70 \leq \text{CEC} \leq 1,0$

25 bedeuten, erhält man Gelbildner, die sich in einer Konzentration von 2 %igen entionisiertem Wasser dispergieren und Dispersionen mit einer Bingham-Fließgrenze von mehr als  $20 \text{ dyn/cm}^2$  ergeben. Die Bingham-Fließgrenzen dieser Dispersionen nehmen mit

30 der Zeit zu, sodaß man im Verlaufe von 48 Stunden thixotrope

709845/0993

nachträglich geändert
--------------------------

Gele mit einer Bingham-Fließgrenze von mehr als  $50 \text{ dyn/cm}^2$  erhält. Vorzugsweise sind die folgenden Ungleichungen erfüllt:  
 $0,25 < a < 1,1$ ,  $0,1 \leq b < 0,5$ ,  $5,85 \leq c < 6,5$ ,  $1,5 \leq d < 3,5$ ,  
 $0,6 < a+b < 1,3$  und  $6,5 < a+b+c < 7,5$ .

5 Im allgemeinen nimmt die Bingham-Fließgrenze der Dispersionen nach 48 Stunden mit der Summe  $(a+b+c)$  zu, während die prozentualen Transmissionswerte der Dispersionen abnehmen. Wenn entweder  $c \geq 5,85$  oder  $(a+b+c) \geq 6,65$  sind, liegt die Bingham-Fließgrenze oberhalb  $20 \text{ dyn/cm}^2$ . Wenn  $b > 0,60$  ist, läßt sich  
 10 ein Ton des Smektit-Typs nicht synthetisieren und man erhält ein völlig amorphes Produkt. Wenn entweder  $c \leq 4,75$  oder  $(a+b) < 0,6$ , oder  $(a+b+c) \geq \text{ca. } 7,25$  ist, erhält man Gelbildner mit schlechtem Dispergiervermögen. Schlechte Gelbildner erhält man auch, wenn entweder  $a < 0,25$  oder  $(a+b+c) = 6,0$  ist.  
 15

#### Beispiel 2

Man bereitet Proben in der folgenden Zusammensetzung:

20  $0,67 \text{ Li}_2\text{O} : 0,165 \text{ Na}_2\text{O} : 5,33 \text{ MgO} : 2,25 \text{ F} : 8 \text{ SiO}_2$

mit einem Feststoffgehalt von 18 % gemäß der folgenden Verfahrensweise:

25 Man gibt Magnesiumoxid und Fluorwasserstoffsäure in der in der folgenden Tabelle III angegebenen Reihenfolge zu entionisiertem Wasser und vermischt während unterschiedlicher Zeitdauern, die ebenfalls in der Tabelle angegeben sind mit Hilfe einer Mischeinrichtung (Lightnin Mixer). Anschließend gibt man  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu und vermischt während der, in der Tabelle III angegebenen Zeit. Dann setzt man das Siliziumdioxid-Sol zu,  
 30 vermischt während 10 Minuten und erhitzt und vermischt die

2718576

- 49 **50**

Suspension dann bis man eine viskose Aufschlammung erhält.

Die viskose Aufschlammung bringt man in einen bei 100°C gehaltenen geschlossenen Behälter ein. Die Aufschlammung geliert und man altert das Gel während 72 Stunden bei 100°C. Man

5 erhält einen wachsartigen Feststoff, den man über Nacht bei 110°C trocknet. Man bereitet eine zusätzliche Probe durch Rühren der Suspension während 2 Minuten mit Hilfe einer Scherkräfte ausübenden Rühreinrichtung (Waring Blendor), bevor man mit dem Erhitzen beginnt. Einen anderen Gelbildner be-  
10 reitet man durch Herstellen der gesamten Suspension in der Mischeinrichtung (Waring Blendor) unter Anwendung geringer Scherkräfte, wobei man in den letzten 5 Minuten vor dem Erhitzen hohe Scherkräfte einwirken läßt. Die Proben werden in Form von 2,5 %igen Dispersionen in Leitungswasser bewertet. Die  
15 erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III angegeben.

20

25

30

709845/0993

2718576

- 50 51

Tabelle III

Probe	Reihenfolge der Zugabe	MgO		%	HF		LiOH · H <sub>2</sub> O	
		Mischzeit (min.)			Reihenfolge der Zugabe	Mischzeit (min.)	Mischzeit (min.)	
5	1	1	5	9,5	2	5	5	
	2	1	15	9,5	2	5	5	
	3	1	30	9,5	2	5	5	
	4	1	60	9,5	2	5	5	
	5	1	1200	9,5	2	5	5	
10	6	2	5	9,5	1	*	5	
	7	2	10	9,5	1	*	5	
	8	2	20	9,5	1	*	5	
	9	2	30	9,5	1	*	5	
	10	2	60	9,5	1	*	5	
	11	2	5	13,7	1	*	5	
	12	2	5	15,3	1	*	5	
	13	2	5	18,7	1	*	5	
15	14	2	5	23,4	1	*	5	
	15	1	5	9,5	2	5	10	
	16	1	5	9,5	2	5	20	
	17	1	5	9,5	2	5	30	
	18**	2	5	9,5	1	*	5	
	19***	2	5	9,5	1	*	5	

20

\* MgO unmittelbar nach der Zugabe von HF zugesetzt

\*\* Nach der Zugabe des Siliziumdioxid-Sols übt man 2 Minuten mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung (Waring Blendor) eine hohe Scherkraft auf die Suspension aus.

25

\*\*\* Das gesamte Ausgangsmaterial wird unter Anwendung geringer Scherkräfte in einer geeigneten Mischeinrichtung (Waring Blendor) hergestellt. Nach der Zugabe des Siliziumdioxid-Sols läßt man hohe Scherkräfte während 5 Minuten auf die Suspension einwirken.

709845/0993

2718576

- 52

Tabelle III

2,5 % in Leitungswasser

Probe	Klarheit Transmission (%)	Scheinviskosität	Bingham-Fließgrenze
5	1	64	13,5
	2	80	13,5
	3	72	12,5
	4	80	14
	5	44	4
	6	53	3
10	7	69	12
	8	54	15
	9	55	23
	10	27	9
	11	64	6
	12	53	11
15	13	72	15
	14	77	20
	15	56	7
	16	85	20
	17	86	20
	18**	86	13,5
	19***	93	16

20 • MgO unmittelbar nach der Zugabe von HF zugesetzt

\*\* Nach der Zugabe des Siliziumdioxid-Sols übt man 2 Minuten mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung (Waring Blendor) eine hohe Scherwirkung auf die Suspension aus.

\*\*\* Das gesamte Ausgangsmaterial wird unter Anwendung geringer Scherkräfte in einer geeigneten Mischeinrichtung (Waring Blendor) hergestellt. Nach der Zugabe des Siliziumdioxid-Sols läßt man hohe Scherkräfte während 5 Minuten auf die Suspension einwirken.

30

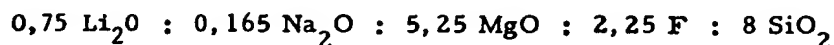
709845/0993

2718576

- 53 -

## Beispiel 3

Man bereitet einen Gelbildner der folgenden Zusammensetzung:



durch Vermischen von MgO (14,7 %) und Wasser während 5 Minuten, Zugabe von HF und Vermischen während 10 Minuten, Zugabe von  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und Vermischen während 5 Minuten, Zugabe des Siliziumdioxid-Sols und Wasser unter Bildung einer Ausgangssuspension mit einem Feststoffgehalt von 20 %, die während 10 Minuten vermischt wird. Dann erhitzt man und vermischt, bis man eine viskose Aufschlämmung erhält. Man nimmt den Mischer aus dem Gefäß, verschließt das Gefäß und erhitzt die viskose Aufschlämmung während 72 Stunden auf  $100^\circ\text{C}$ . Kurz nach der Entfernung des Mixers geliert die Aufschlämmung. Man erhält einen wachsigen parafinartigen Feststoff, der während 16 Stunden bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet wird. In diesem Beispiel wird als Magnesiumoxid (Qualität 1782 der Firma Michigan Chemical Corp.) ein Material verwendet, das im Minimum einen MgO-Gehalt von 98,0 %, auf Basis des geglühten Materials, 0,50 - 1,00 % CaO, 0,14 - 0,30 %  $\text{SiO}_2$ , 0,10 - 0,18 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,04 - 0,15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält, einen Glühverlust von 4,0 bis 10,0 % und eine Jod-Zahl von 70 bis 85 mÄq/100 g aufweist und eine solche Teilchengröße besitzt, daß 99,5 bis 100 % des (feuchten) Materials durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,044 mm (325 Mesh) dringt. Man dispergiert den Gelbildner in einer Konzentration von 2 % in entionisiertem Wasser, indem man während 5 Minuten in einer geeigneten Mischeinrichtung (Waring Blendor) vermischt. Anschließend setzt man verschiedene Mengen einer 0,02 n  $\text{MgCl}_2$ -Lösung zu, vermischt die Dispersion während weiterer 2 Minuten und bestimmt dann die rheologischen Eigenschaften.

709845/0993

2718576

- 54

ten der erhaltenen Dispersion. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

5

2 %ige Dispersion des Gelbildners in  
entionisiertem Wasser

	MgCl <sub>2</sub> (mÄq/l)	Scheinviskosität	Bingham-Fließ- grenze
10	0	1	3
	1	3,5	15
	2	9	41
15	3	16	92
	4	20,5	148
	5	25	194
	6	29	173
	7	28,5	179
20	8	24,5	128
	9	18	102
	10	17,5	66

25

## Beispiel 4

Nach der Verfahrensweise des Beispiels 3 bereitet man einen Gelbildner, mit dem Unterschied, daß man ein anderes Magnesiumoxid verwendet (nämlich das Produkt M-49 der Firma Fisher Chemical Co.). Der erhaltene Gelbildner läßt sich ohne weiteres in entionisiertem Wasser dispergieren und ergibt ein

30

709845/0993

Sol mit geringer Viskosität und einer Lichtdurchlässigkeit von 88 %. Die Bingham-Fließgrenze einer 2,5 %igen Dispersion in Leitungswasser beträgt  $143 \text{ dyn/cm}^2$ . Das verwendete Magnesiumoxid besitzt eine nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche von  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### Beispiel 5

Man bereitet einen Gelbildner der folgenden Zusammensetzung:

10       $0,67 \text{ Li}_2\text{O} : 0,165 \text{ Na}_2\text{O} : 5,33 \text{ MgO} : 2,5 \text{ F} : 8 \text{ SiO}_2$

nach dem Verfahren des Beispiels 3, mit dem Unterschied, daß man als Magnesiumoxid das Material Magox HR98 einsetzt und das Magnesiumoxid bis zu einer Konzentration von 20 % mit Wasser vermischt, bevor man Fluorwasserstoffsäure zusetzt.

15      Der Gelbildner dispergiert sich bei einer Konzentration von 2 % lediglich durch Schütteln mit der Hand während einer Minute in entionisiertem Wasser. Die 2 %ige Dispersion in entionisiertem Wasser ergibt ein Sol mit einer anfänglichen Scheinviskosität von 6 cP und einer Bingham-Fließgrenze von  $5 \text{ dyn/cm}^2$ . Im  
20      Verlaufe von 48 Stunden ergibt das Sol ein thixotropes viskoses Gel mit einer Scheinviskosität von 21 cP und einer Bingham-Fließgrenze von  $102 \text{ dyn/cm}^2$ .

Diesen Gelbildner dispergiert man, in den in der folgenden Tabelle  
25      V angegebenen Konzentrationen in entionisiertem Wasser, wozu man eine geeignete Vorrichtung (Waring Blendor) verwendet, und bestimmt die Viskosität der erhaltenen Dispersionen bei 10 U/min und bei 100 U/min mit Hilfe eines Brookfield RVF-Viskosimeters. Man vermischt den Gelbildner mit  $\text{CaCl}_2$  mit Hydroxyäthylcellulose oder mit Natriumpolyacrylat, wie es in der Tabelle V angegeben ist, dispergiert die Mischungen und untersucht sie. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle V angegeben.



Tabelle V

	Gelbildner (%)	CaCl <sub>2</sub> (%)	Hydroxethyl- Zellulose (%)	Natriumpolyacrylat (%)	Viskosität (cP)	
					bei 10 U/min	bei 100 U/min
5	1,0	0	0	0	5	14
	2,0	0	0	0	1200	224
	3,0	0	0	0	8100	1080
	4,0	0	0	0	19500	2650
	5,0	0	0	0	50000	5800
	0,973	0,027	0	0	540	86
10	1,460	0,040	0	0	1850	235
	1,703	0,047	0	0	2750	330
	1,946	0,054	0	0	4500	525
	2,433	0,067	0	0	10700	1100
	1,8	0	0,2	0	1040	178
	1,6	0	0,4	0	2950	505
15	1,4	0	0,6	0	5300	1110
	1,2	0	0,8	0	7200	1480
	1,0	0	1,0	0	10000	2000
	1,84	0	0	0,16	2460	960
	1,8	0	0	0,2	6350	1920
	1,72	0	0	0,28	25600	3980
20	1,6	0	0	0,4	43500	7850
	1,4	0	0	0,6	27500	6800

## Beispiel 6)

Man dispergiert die gemäß Beispiel 5 gebildeten Gelbildner in einer Konzentration von 3 % in Leitungswasser, erhitzt auf 65°C und gibt anschließend entweder Dimethyl-(dihydrierter Talg)-ammoniumchlorid oder Dimethylbenzyl-(hydrierter Talg)-ammoniumchlorid in den in der folgenden Tabelle VI angegebenen Mengen unter Bildung verschiedener organophiler Gelbildner zu.

Die Feststoffe flocken ohne weiteres aus und werden anschließend

abfiltriert, mit Leitungswasser gewaschen und bei 65°C getrocknet. Durch das Waschen werden im wesentlichen die Gesamtmenge des Natriums aus dem Produkt und im wesentlichen die Gesamtmenge des Lithiums, das nicht in der Oktaederschicht des Tons des Smektit-Typs vorliegt, entfernt. Das in dem Gelbildner enthaltene überschüssige  $Mg(O, OH)_2$  verbleibt jedoch in den organophilen Gelbildnern. Somit stellen diese organophilen Gelbildner Mischungen aus dem organophilen Ton des Smektit-Typs und einer eingeschlossenen Phase dar, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid und Mischungen davon umfaßt.

Diese organophilen Gelbildner werden mit Hilfe einer geeigneten Mischeinrichtung (Waring Blendor) in einer Konzentration von 3 % in Toluol dispergiert, das 1,2 % einer polaren zusätzlichen Dispergiermittelmischung enthält (95 Gew. % Methanol und 5 % Wasser). Die Viskositäten der erhaltenen Toluol-Gele werden bei 10 U/min und bei 100 U/min mit Hilfe eines Brookfield RVF-Viskosimeters bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle VI angegeben.

Tabelle VI

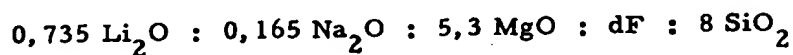
	Organophiler Gelbildner	Organischer Reaktionsteilnehmer*	mÄq-Verhältnis**	Viskosität der 3%igen Dispersion in Toluol (cP)	
				10 U/min	100 U/min
5	1	DMDHT	104,5	300	48
	2	DMDHT	122,1	540	66
	3	DMDHT	144,9	720	72
	4	DMDHT	164,0	1950	150
	5	DMDHT	188,3	1080	146
	6	DMDHT	209,9	950	105
10	7	DMBHT	113,0	100	26
	8	DMBHT	121,0	200	40
	9	DMBHT	148,0	240	40
	10	DMBHT	175,7	400	58
	11	DMBHT	204,9	680	80
	12	DMBHT	220,6	1400	144

- \* DMDHT = Dimethyl-(dihydrierter Talg)-Ammonium-Chlorid  
(dimethyldihydrogenatedtallow-ammonium-chloride)
- 15 DMBHT = Dimethylbenzyl-(hydrierter Talg)-Ammonium-Chlorid  
(dimethylbenzylhydrogenatedtallow-ammonium-chloride)

\*\* Milliäquivalente des organischen Reaktionsteilnehmers pro 100 g des Gelbildners.

### Beispiel 7

20 Nach der Verfahrensweise des Beispiels 1 bereitet man Proben der folgenden Zusammensetzung:



25 Der Wert von d wird von 1 bis 3,5 variiert. Sämtliche Proben liegen in Form von gut kristallisierten trioktaedrischen Tonen des Smektit-Typs vor, was aufgrund der Röntgenbeugungsspektren ersichtlich ist. Die Materialien werden nach der im Beispiel 1 angegebenen Weise bezüglich ihrer Dispergierbarkeit in entionisiertem Wasser und hinsichtlich ihrer Trübheit untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle

30

709845/0993

VII angegeben. Aus den Zahlenwerten ist zu erkennen, daß man Gelbildner herstellen kann, wenn die Anzahl der Fluoratomme pro Elementarzelle des Tons des Smektit-Typs im Bereich von 1 bis 3,5, vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 3,5 und noch bevorzugter im Bereich von 1,5 bis 3,0 liegt ( $1,5 \leq d < 3,0$ ).

Tabelle VII

0,735 Li<sub>2</sub>O : 0,165 Na<sub>2</sub>O : 5,3 MgO : dF : 8 SiO<sub>2</sub>

2 %ige Dispersionen in  
entionisiertem Wasser

10

		Viskosität und Klarheit der Materialien*						
d	Dispergierzeit (Minuten)	anfänglich	Bingham- Fließgren- ze (dyn/ cm <sup>2</sup> )	Transmis- sion (%)	nach 48 Stunden	Bingham- Fließgren- ze (dyn/ cm <sup>2</sup> )	Trans- mission (%)	
		Scheinviskosität (cP bei 1020 s <sup>-1</sup> ± 0,5)			Scheinviskosi- tät (cP bei 1020 s <sup>-1</sup> ± 0,5)			
15	1	6,5	10	29	36	173	65	
	1,5	2,5	8,5	15	73	33,5	217	85
	2	1,25	7	8	84	28	173	90
	2,5	4	2	0	84	23	87	94
	3	0,75	8	13	80	18,5	82	86
	3,5	2	2	0	83	20	79	91

20

\* Die Viskosität wird mit Hilfe eines Fann-Viskosimeters ermittelt, während die Klarheit der Dispersionen mittels des Hach-Meters bestimmt wird.

25